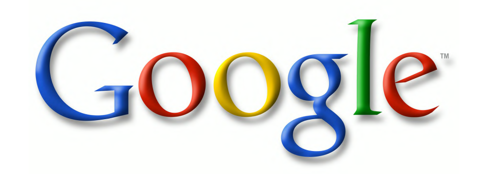


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

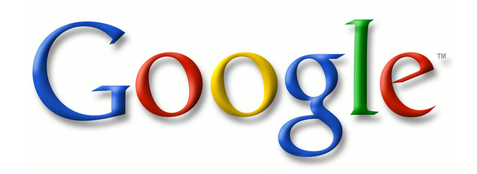
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


UC-NRLF
B 3 755 965



GIFT OF
E. C. BURR
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS
UNIVERSITY FARM
QD321
L52





DIE

# CHEMIE DER ZUCKERARTEN.

# DIE

# CHEMIE DER ZUCKERARTEN.

VON

DR. EDMUND O. VON LIPPMANN,
DIREKTOR DER ZUCKERRAFFINERIE HALLE
ZU HALLE A. S.

ZWEITE VÖLLIG UMGEARBEITETE AUFLAGE

DER

VOM VEREINE FÜR DIE RÜBENZUCKER-INDUSTRIE
DES DEUTSCHEN REICHES

MIT DEM

ERSTEN PREISE GEKRÖNTEN SCHRIFT:

## DIE ZUCKERARTEN UND IHRE DERIVATE.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1895.

**Alle Rechte vorbehalten.**

HERRN

GEHEIMRATH DR. VICTOR MEYER,

PROFESSOR DER CHEMIE
UND DIREKTOR DES LABORATORIUMS DER UNIVERSITÄT
ZU HEIDELBERG

WIDMET DIESES WERK ALS ZEICHEN FORTDAUERNDER
DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

DER VERFASSER.

9320

Jedes Wissen fordert ein Zweites, ein Drittes, und immer so fort; wir mögen den Baum in seinen Wurzeln oder in seinen Aesten und Zweigen verfolgen, eins ergibt sich immer aus dem anderen, und je lebendiger irgend ein Wissen in uns wird, desto mehr sehen wir uns getrieben, es in seinem Zusammenhange auf- und abwärts zu verfolgen.

Goethe, „Tages- und Jahres-Hefte“ (Weim. Ausg. I, Bd. 36, 21).

Jeder, der ein Lehrbuch schreibt, das sich auf eine Erfahrungswissenschaft bezieht, ist im Falle, ebenso oft Irrthümer als Wahrheiten aufzuzeichnen; denn er kann viele Versuche nicht selbst machen, er muss sich auf Anderer Treu und Glauben verlassen, und oft das Wahrscheinliche statt des Wahren aufnehmen.

Goethe, „Zur Farbenlehre“ (Weim. Ausg. II, Bd. 4, 174).

Pour bien savoir les choses il en faut savoir le détail; et comme il est presque infini, nos connaissances sont toujours superficielles et imparfaites.

La Rochefoucauld, „Maximes“ (Nr. 106).

# VORREDE.

Im Jahre 1878 schrieb der Verein für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches einen Preis für die beste Monographie der Zuckerarten aus; derselbe wurde der von mir unter dem Motto „Ut prosim“ eingereichten Schrift zuerkannt, und diese gelangte bald darauf in der Zeitschrift des genannten Vereines zum Abdrucke. Ihr Umfang musste nothgedrungen ein möglichst geringer sein, auch war ihre Verbreitung auf die Mitglieder des Vereines beschränkt. Diese Umstände veranlassten mich zur Herausgabe des 1882 erschienenen Buches „Die Zuckerarten und ihre Derivate“, und ich bezeichnete als seinen Zweck: eine zusammenfassende Darstellung des über die Chemie der Zuckerarten vorhandenen umfangreichen Materiales, dessen Kenntnissnahme schon damals in jedem einzelnen Falle eine unverhältnissmässig grosse Arbeit erforderte, weil es sich in zahllosen, theils der reinen Chemie, theils der Zuckerindustrie angehörigen Zeitschriften zerstreut fand. Die Ausführuug der so gestellten Aufgabe erschien mir desto nothwendiger, als gerade zu jener Zeit sowohl die Industriellen als auch die Chemiker ihr Interesse in wachsendem Maasse der Zuckerchemie zuzuwenden begannen, die Ersteren, weil sich die Zuckerindustrie immer mehr zu einer vorwiegend chemischen gestaltete, die Letzteren, weil die Zuckerarten zu den wenigen, der Synthese noch unzugänglichen Körperklassen gehörten; nach beiden Seiten hin war vor Allem genaue Kenntniss der bereits vorliegenden Thatsachen nöthig, um an diese weiter anzuknüpfen, und mein Buch sollte daher einerseits den Fabrikanten klaren Einblick in die Natur der ihrer Industrie zu Grunde liegenden Rohstoffe gewähren, andererseits den Chemikern von Fach eine übersichtliche und möglichst vollständige Darlegung des derzeitigen Standes der Zuckerchemie bieten.

Diese Absicht ist, wenn ich nach der einstimmig wohlwollenden Aufnahme der „Zuckerarten und ihrer Derivate“ seitens der Kritik, nach den Versicherungen zahlreicher Fachgenossen, und nach den Aeusserungen hervorragender wissenschaftlicher Forscher urtheilen darf, erreicht worden, und die Bestätigung einer solchen Anschauung kann ich wohl darin erblicken, dass mir schon seit Jahren, sowohl aus gelehrten als auch aus praktisch thätigen Kreisen, fortgesetzte Anfragen betreff einer Neuauflage zugingen. An eine zweite Auflage der „Zuckerarten und ihrer Derivate“ in gewöhnlichem Sinne war aber gar nicht zu denken. Angesichts der erstaunlichen, alle Erwartung überflügelnden Fortschritte der Zuckerchemie während des letzten Decenniums, bot der Inhalt jenes Buches in den meisten Beziehungen nur mehr geschichtliches Interesse, und besass höchstens noch den Werth einer Vorfrucht, die niedergepflügt und eingeackert werden muss, um dem dauernden Saatgute erfreulichen Aufgang zu sichern. Aber nicht nur die Fülle des Materiales an sich hat in fast unübersehbarem Maasse zugenommen, auch neue Beziehungen der Zuckerchemie zu anderen Theilen des chemischen Lehrgebäudes, und zu anderen Wissenschaften überhaupt, sind in ungeahnter Weise und an ungeahnter Stelle hervorgetreten, früher kaum beachtete Nebenerscheinungen haben sich als wichtige Glieder in der Kette der Gesammterkenntniss erwiesen, und Letztere hat einen Umfang erlangt, der schon den Versuch einer Uebersicht seitens eines Einzelnen, als Vermessenheit erscheinen lässt. Wer die Gebiete ins Auge fasst, in welche die Zuckerchemie eingreift, also die organische, die allgemeine, die analytische, die physikalische, die physiologische, die pathologische, und die speciell medicinische Chemie, ferner die Chemie der Nahrungsmittel, die Gährungschemie und Enzymologie, die Bacteriologie, die Thier- und Pflanzenphysiologie, die Agriculturchemie, und die Krystallographie, endlich auch die Technologie der Zucker- und Gährungsindustrien, der Stärkefabrikation, der Weinbereitung, der Milchwirthschaft, u. s. f., — wie könnte Der an die Möglichkeit glauben, auch nur einen Theil dieser Wissenschaften und Kenntnisse in jenem Grade zu beherrschen, der die Vorbedingung zur Bildung einer selbstständigen Meinung ist? Und doch erwartet jeder Leser, eine solche ausgesprochen zu finden; er beurtheilt ein,

nach mannigfaltigen Richtungen verzweigtes Werk, in erster Linie stets auf Grund der Behandlung, die darin sein eigenes, ihm am besten vertrautes Specialfach erfahren hat; er erkennt diese leicht als unzureichend, unkritisch, oder selbst fehlerhaft, will es aber nicht gelten lassen, dass nur der Laie vielseitig sein kann, und dass deshalb der Verfasser genöthigt war, als fremder Gast einzelne Gebiete flüchtig zu betreten, falls er sie, des Gesammtzweckes willen, nicht ganz abseits liegen lassen durfte.

Nicht ohne mir über die entgegenstehenden Schwierigkeiten völlig klar zu sein, habe ich also eine gänzliche, auch schon durch den neuen Titel „Die Chemie der Zuckerarten" gekennzeichnete Umgestaltung der „Zuckerarten und ihrer Derivate" unternommen, und ein dem Umfange unserer heutigen Kenntnisse entsprechendes Werk zu schaffen versucht. Der Wunsch, schliesslich die gewaltige Fülle des jahrelang angesammelten thatsächlichen Materiales, sowie die an dessen Beherrschung und Gestaltung gewendete geistige Thätigkeit, in nutzbringender Weise verwerthet zu sehen, vor allem aber der Drang, dem Baue der Wissenschaft, wenn nicht schöpfend so doch ordnend ein bescheidenes Steinchen zuzutragen, haben mich, — fast wider Willen, und inmitten schwieriger beruflicher Pflichten und trüber persönlicher Erlebnisse —, zu dieser Arbeit getrieben, mir aber auch die Ausdauer zu ihrer Vollendung verliehen. Des beendigten Unternehmens kann ich jedoch nicht Erwähnung thun, ohne gleich an dieser Stelle der in sachlicher wie in persönlicher Hinsicht für mich gleich werthvollen Förderung zu gedenken, die Herr Prof. Dr. Emil Fischer und Herr Prof. Dr. Alexander Herzfeld meinem Buche angedeihen liessen, indem sie eine vollständige Correctur desselben mitlasen, und mich, durch Zusendung zahlreicher Berichtigungen, Verbesserungen, und Ergänzungen, auf die uneigennützigste Art zum Mitbesitzer der reichen Schätze ihrer Kenntnisse und Erfahrungen machten; selbst wer nichts weiter als den Zeitverlust in Anschlag bringt, jedoch den Werth zu ermessen weiss, den die Zeit wissenschaftlich thätiger Forscher besitzt, wird das gebrachte Opfer ausreichend zu würdigen wissen, und ich glaube deshalb, dass auch jeder Leser gerne und voll in den Ausdruck des Dankes einstimmen wird, den ich den beiden genannten Männern in herzlichster Weise darbringe.

Wie früher, so habe ich auch jetzt an dem Grundgedanken festgehalten, die Zuckerarten selbst, sowie ihre näheren Derivate, eingehend zu beschreiben, von den ferner stehenden Abkömmlingen aber nur das zu ihrer Charakterisirung Nothwendige anzuführen. Völlige Gleichmässigkeit konnte hierbei nicht bewahrt werden, und es mag z. B. zweifelhaft erscheinen, ob es richtig war, den Mannit und seine Isomeren als genügend bekannt ganz ausser Betracht zu lassen, die Lävulinsäure und ihre Umsetzungen ausführlich zu erörtern, nur über das Inulin nicht aber über die Stärke Genaueres zu berichten, u. s. f. In dieser, wie auch in anderen Beziehungen liess sich nicht rein schematisch verfahren. So z. B. ist die Namengebung, — bei welcher mir die Benutzung der von FISCHER (B. 27, 3221) vorgeschlagenen rationellen Nomenclatur noch nicht an der Zeit schien —, keine ganz einheitliche; die Anordnung der Verbindungen erweist sich nicht bei allen Zuckerarten als die Nämliche; der Einfluss, den die Raffinose auf die Krystallisation des Rohrzuckers übt, ist schon bei Besprechung dieser Zuckerart, und nicht erst bei jener der Raffinose erwähnt worden, u. dergl. mehr. Vollständigkeit war nach keiner Richtung hin zu erreichen, weder nach thatsächlicher, noch nach historischer. In Bezug auf Erstere habe ich den Rahmen des Werkes ohnehin weiter gespannt, als den Ansichten mancher Forscher entsprechen mag, indem ich einerseits den Inosit, den Quercit, und die übrigen Cyklosen, andererseits die Arabinsäure, das Pararabin, und deren sonstige Isomere mit aufnahm, und es auch nicht unterliess, sich widersprechende Untersuchungen anzuführen, und sie in Kürze kritisch zu beleuchten. In historischer Hinsicht habe ich zwar die Entstehung und Entwickelung einzelner Probleme klar zu legen gesucht, und zu diesem Zwecke auch Irrthümliches, ja selbst Falsches aus den Arbeiten früherer Forscher erwähnt, dagegen habe ich es vermieden auf die Geschichte der Zuckerarten selbst einzugehen, betreff derer ich auf meine 1890 erschienene „Geschichte des Zuckers“ verweisen kann.

Die ausführliche Wiedergabe der Tafeln für die specifischen Gewichte und für die Polarisation der Rohrzuckerlösungen habe ich nicht für erforderlich gehalten, da deren Verbreitung in Lehrbüchern, Jahresberichten, und chemischen Encyclopädien,

eine allgemeine ist. Das nämliche gilt betreff der optischen Principien und der Construction der Polarisationsapparate, sowie bezüglich der Tabellen zur Bestimmung der Zuckerarten, für sich oder neben einander, auf chemischem Wege. Ich habe mich hierbei stets auf kurze und übersichtliche Auszüge beschränkt, und überhaupt in analytischer Beziehung nur die allgemeine, jedoch genaue Darlegung der Grundzüge angestrebt, nicht aber die ausführliche Beschreibung aller der unzähligen besonderen Methoden, die sich in der Zucker- und Stärkefabrikation, der Bierbrauerei, der Weinbereitung, der Milchwirthschaft, der medicinischen Chemie, u. s. f., herausgebildet haben, und deren Einzelheiten der Specialist aus den betreffenden Fachwerken und Fachzeitschriften kennen lernen muss. Was nothwendig ist um derartige Methoden, nicht nur ihrer Ausführung, sondern auch ihrem Wesen nach zu verstehen, das soll der Leser stets dem vorliegenden Werke zu entnehmen vermögen; dieses setzt aber allerdings selbst wieder gewisse Vorkenntnisse voraus, und kann sich nicht damit beschäftigen, solche erst zu entwickeln; wenn also, wie mir vorgehalten worden ist, manchen inmitten der Praxis stehenden Lesern Begriffe wie Aldose, Ketose, Hydrazon, Osazon, Tautomerie, Stereoisomerie, u. s. f., noch fremd oder unklar sein, und ihnen das gewünschte Verständniss der heutigen Zuckerchemie erschweren sollten, so mögen diese billiger Weise nicht mich einer Unterlassungssünde zeihen.

Die Quellen, aus denen ich schöpfte, sind im Texte selbst fortlaufend angeführt worden, und die hierbei für die einzelnen Zeitschriften gebrauchten Abkürzungen lassen sich aus einer besonderen Zusammenstellung ersehen; synchronistische Tafeln der Zeitschriften zu geben schien mir nicht nothwendig, da solche in Werken, die in keinem Laboratorium fehlen sollten, z. B. in jenen von LANDOLT-BÖRNSTEIN und von DAMMER, in ausreichendem Maasse vorhanden sind. Ausser den Originalquellen ist bei Arbeiten, die auch in der Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie zum Abdrucke gelangten, auch diese citirt worden, da sie sich in den Händen der meisten praktischen Zuckerfabrikanten befindet; in anderen Fällen wurde zumeist noch diejenige Fachzeitschrift genannt, welche die betreffenden Mittheilungen zuerst gebracht hat. Vielfach, namentlich soweit dem Chemiker schwer zugängliche medi-

cinische Zeitschriften, Berichte von Akademien, u. s. f., in Betracht kamen, wurde nicht auf diese selbst verwiesen, sondern auf die entsprechenden Referate in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft“, der „Chemiker-Zeitung“, und dem „Chemischen Centralblatte“. Einige Angaben, bei denen sich zwar der Name des Autors, aber keine Quelle vermerkt findet, sind, soweit sie nicht auf Privatmittheilungen E. FISCHER'S oder A. HERZFELD'S beruhen, folgenden Werken entnommen:

BERTHELOT, „Chimie organique, fondée sur la synthèse“ (Paris 1860).
BERTHELOT, „Essai de mécanique chimique“ (Paris 1879).
BISCHOFF u. WALDEN, „Handbuch der Stereochemie“ (Frankfurt 1894).
BUNGE, „Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie“ (Leipzig 1894).
DETMER, „Lehrbuch der Pflanzen-Physiologie“ (Breslau 1885).
DUBRUNFAUT, „Le sucre“ (Paris 1873/78); s. auch die übrigen daselbst angeführten Schriften dieses Autors.
HAMMARSTEN, „Lehrbuch der physiologischen Chemie“ (Wiesbaden 1891).
HORN, „Anleitung zur chemisch-technischen Analyse organischer Stoffe“ (Wien 1890).
JÖRGENSEN, „Die Mikroorganismen der Gährungsindustrieen“ (Berlin 1892).
LANDOLT, „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen“ (Braunschweig 1879).
LEPLAY, „Chimie théorique et pratique des industries du sucre“ (Paris 1884).
MAUMENÉ, „Traité de la fabrication du sucre“ (Paris 1877).
MAYER, „Enzymologie“ (Heidelberg 1882).
MEYER, V., u. JACOBSON, „Lehrbuch der organischen Chemie“ (Leipzig 1893).
NÄGELI, „Theorie der Gährung“ (München 1879).
OSTWALD, „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“ (Leipzig 1891).
PAVY, „Die Physiologie der Kohlenhydrate“ (Wien 1895).
SACHSSE, „Phytochemische Untersuchungen“ (Leipzig 1877).
VAN'T HOFF, „Die Lagerung der Atome im Raume“ (Braunschweig 1894).
WEIN, „Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten“ (Stuttgart 1888).

Ueber die wichtigsten, während des Druckes dieses Buches erschienenen Arbeiten ist noch in einem Anhange Bericht erstattet worden, so dass die Literatur bis in die jüngste Zeit hinein berücksichtigt erscheint, auch hat der Inhalt dieser Nachträge noch Aufnahme in die Register gefunden. Diese ergänzen sich mit der, dem Werke vorausgeschickten Inhaltsübersicht in der Art, dass Letztere auf die Allgemeinbegriffe verweist, das Sachregister aber auf die einzelnen chemischen Schlagworte; wer also z. B. über Rotation des Invertzuckers nachzulesen wünscht, findet die aufzusuchende Stelle in der Inhaltsübersicht, bei Aufzählung der physikalischen Eigenschaften des Invertzuckers vor, und nicht etwa im Sachregister unter „Invertzucker“ oder „Rotation“. Auf

die Correctheit der Register, sowie überhaupt auf die der vorkommenden Namen, Zahlen, und Citate, ist die grösste Sorgfalt verwendet worden; angesichts der Unmasse des verarbeiteten Materiales, — umfasst doch allein das Autorenregister 2222 Eigennamen —, ist jedoch mit Gewissheit vorauszusehen, dass trotzdem Fehler stehen geblieben sind, und dieses gilt ebenso auch in betreff des sachlichen Inhaltes, da in manchen Fällen ein nochmaliges Vergleichen oder Ergänzen der, oft vor vielen Jahren gesammelten Angaben, auch da nicht mehr möglich war, wo es bei Abfassung des Buches wünschenswerth erschien. Für die Mittheilung solcher Fehler, sowie überhaupt vorgefundener Mängel und Lücken, würde ich den Lesern ausserordentlich verbunden sein.

Der „Verein für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches" hat, vielleicht eingedenk der 1878 von ihm ausgegangenen Anregung, auch meinem neuen Werke sein Wohlwollen bewahrt, und es im Vorhinein für seine sämmtlichen (über 400) Mitglieder auf Vereinskosten subscribirt; jedoch nicht nur persönlich habe ich für diesen neuen Beweis mir entgegengebrachten Vertrauens meinen aufrichtigen Dank auszusprechen, sondern ich darf auch im Namen der Allgemeinheit das rechte Licht auf die, durch ein solches Vorgehen bewiesene Hochschätzung wissenschaftlicher Bestrebungen fallen lassen, eine Hochschätzung, die, von Seiten naturgemäss zunächst praktischen Zielen zugewandter Gemeinschaften kommend, gar nicht genug nach voller Gebühr gepriesen werden kann.

Auch jenen Mitgliedern des „Vereines deutscher Zuckerraffinerien" und des „Centralvereines für Rübenzuckerindustrie in der österreichisch-ungarischen Monarchie", die ebenfalls auf Exemplare meines Buches subscribirten, sage ich besten Dank, nicht zum Wenigsten aber der Verlagsfirma FRIEDR. VIEWEG U. SOHN in Braunschweig, die den überaus schwierigen Druck des weit über den vorhergesehenen Umfang angewachsenen Werkes mit ebenso grosser Sorgfalt wie Energie gefördert, und in kaum fünf Monaten glücklich zu Ende geführt hat.

Halle a. S., im Juni 1895.

Der Verfasser.

# Verzeichniss der für die Zeitschriften-Titel gebrauchten Abkürzungen.

| | |
|---|---|
| A. | Liebig's Annalen der Chemie (Supl. = Supplementband). |
| A. a. | Annales agronomiques. |
| A. ch. | Annales de chimie et de physique. |
| Am. | American chemical journal. |
| A. ph. | Archiv der Pharmacie. |
| B. | Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (R. = Referate). |
| Biol. | Zeitschrift für Biologie. |
| Bl. | Bulletin de la société chimique. |
| Bl. Ass. | Bulletin de l'association des chimistes. |
| Bl. B. | Bulletin de l'association Belge des chimistes. |
| Bot. | Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft. |
| Chz. | Chemiker-Zeitung (R. = Repertorium). |
| Centr. | Chemisches Centralblatt (b. = zweiter Halbband). |
| C. r. | Comptes rendus. |
| D. | Dingler's polytechnisches Journal. |
| D. Z. | Die Deutsche Zuckerindustrie. |
| F. | Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie. |
| G. | Gazzetta chimica italiana. |
| H. | Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physiologische Chemie. |
| J. fabr. | Journal des fabricants de sucre. |
| J. ph. | Journal de pharmacie. |
| J. pr. | Journal für praktische Chemie. |
| Jahrb. | Jahrbuch für Pharmacie. |
| Kryst. | Zeitschrift für Krystallographie. |
| L. J. | Landwirthschaftliche Jahrbücher. |
| L. V. | Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen. |
| M. | Monatshefte für Chemie. |
| Mém. | Mémoires de l'académie. |
| Mon. | Moniteur scientifique. |
| N. | Chemical News. |
| N. Z. | Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie. |
| Ö. | Österreichisch-Ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirthschaft. |
| P. | Poggendorff's Annalen. |
| Pf. | Pflüger's Archiv für Physiologie. |
| P. M. | The philosophical magazine. |
| S. | Journal of the chemical society. |

| | |
|---|---|
| S. B. | La Sucrerie Belge. |
| S. C. | The Sugar Cane. |
| S. ind. | La sucrerie indigène et coloniale. |
| W. | Berichte der Wiener Akademie. |
| Z. | Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches. |
| Z. ang. | Zeitschrift für angewandte Chemie. |
| Z. B. | Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. |
| Z. ch. | Zeitschrift für Chemie. |
| Z. Ph. | Zeitschrift für physikalische Chemie. |

In allen Citaten bedeutet: eine vorausstehende römische Ziffer die Serie, die erste arabische Ziffer die Zahl des Bandes, und die zweite arabische Ziffer die Zahl der Seite. Bei der „Zeitschrift für angewandte Chemie", die keine Bandzählung angiebt, ist die betreffende Jahreszahl eingesetzt worden, desgleichen beim „Chemischen Centralblatt", bei diesem jedoch in abgekürzter Weise, so dass z. B. das Citat „Centr. 93 b., 872" bedeutet: Chemisches Centralblatt, Jahrgang 1893, zweiter Halbband, S. 872.

# INHALTSVERZEICHNISS.



*

## Zweiter Theil.

## Dritter Theil.

## Vierter Theil.

# ERSTER THEIL.

# MONOSACCHARIDE.

## Erster Abschnitt.

## Biosen, Triosen, Tetrosen.

### A. Biosen: Glykolaldehyd.

Der Glykolaldehyd, $C_2H_4O_2$ oder $CH_2OH.COH$, der als niedrigstes Glied der „Zuckerarten" genannten Aldehyd- und Ketonalkohole betrachtet werden kann, ist bisher in reiner Form nicht bekannt. ABELJANZ (A. 164, 197) versuchte ohne sonderlichen Erfolg ihn aus Bichloräther darzustellen, PINNER (B. 5, 150) aus Glykolacetal, und FISCHER (B. 20, 1091; 22, 96) durch gemässigte Oxydation von Glykol mit Salpetersäure, oder durch Reduction von Glyoxal mit Essigsäure und Zinkstaub; bessere Ergebnisse erhielten FISCHER und LANDSTEINER (B. 25, 2549), sowie MARCKWALD und ELLINGER (B. 25, 2984), die Ersteren indem sie eine eiskalte wässerige Lösung von Bromaldehyd (10 g) mit einer ebensolchen von krystallisirtem Barythydrat (13 g) in Wasser (250 ccm) versetzten, und nach einer halben Stunde den Baryt mit Schwefelsäure, sowie deren Ueberschuss mit Bleicarbonat neutralisirten, die Letzteren indem sie Glykolacetal, $CH_2OH.CH(O.C_2H_5)_2$, mit dem gleichen Gewichte Wasser und einigen Tropfen Salzsäure kochten.

Der Glykolaldehyd bildet eine farblose wässerige Lösung, die schon bei Zimmertemperatur alkalische Kupferlösung reducirt, und sich beim Erwärmen gelblich färbt und theilweise zersetzt, während ein geringer Theil des Aldehyds unverändert überdestillirt; bei vermindertem Drucke, sowie aus reiner concentrirter Lösung

ist er aber mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Glykolaldehyd löst sich leicht in Alkohol, nicht aber in Aether, wirkt schon in der Kälte stark reducirend, condensirt sich in Berührung mit sehr verdünntem Alkali zu Tetrose $C_4H_8O_4$ (siehe diese), und giebt mit Bromwasser oxydirt Glykolsäure und weiterhin Oxalsäure. Erwärmt man ihn mit Phenylhydrazin, $H_2N.NH(C_6H_5)$, 24 Stunden auf 40°, so erhält man die Verbindung

$$C_{14}H_{14}N_4 \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH = N.NH(C_6H_5) \\ | \\ CH = N.NH(C_6H_5) \end{array},$$

welche mit dem von FISCHER (B. 17, 575) entdeckten Phenylosazon des Glyoxals identisch ist; sie krystallisirt in feinen Blättchen vom Schmelzp. 169 bis 170°, löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, fast gar nicht aber in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, und giebt mit starker Salzsäure ein in rothgelben Blättern vom Schmelzp. 155° krystallisirendes Chlorhydrat (PICKEL, A. 232, 231).

Derivate des Glykolaldehyds sind das Glykolacetal, $CH_2OH.CH(O.C_2H_5)_2$, das man aus Brom- oder Chloracetal mittelst alkoholischen Kalis gewinnen kann (PINNER. a. a. O.), und das Aethylglykolacetal, $CH_2O(C_2H_5).CH(O.C_2H_5)_2$, das PINNER aus Bromacetal und Natriumäthylat, LIEBEN (A. 146, 196) aus Bichloräther und Natriumäthylat darstellte.

Aus dem Ameisensäurealdehyd, H.COH, kann der Glykolaldehyd möglicherweise durch directe aldolartige Condensation je zweier Molecüle entstehen:

$$H.COH + H.COH = C_2H_4O_2;$$

auch ist es wahrscheinlich, dass man mittelst gewisser, noch später zu besprechender Abbaumethoden, vom Glykolaldehyd zum Formaldehyd wird zurückgelangen können.

## B. Triosen: Glycerose (Glycerinaldehyd) und Dioxyaceton.

Die Entstehung zuckerähnlicher, stark reducirend wirkender, und unter Umständen auch gährungsfähiger Substanzen aus Glycerin, ist schon seit längerer Zeit bekannt, wurde jedoch niemals eingehender erforscht, und zumeist ganz irrthümlich gedeutet; es erhielten z. B. derartige Stoffe: VAN DEEN (Centr. 63, 501) durch Oxydation auf elektrolytischem Wege und mittelst Salpetersäure, KOSMANN (Centr. 77, 47) beim Stehen von Glycerin

mit blanken Eisenstreifen an der Luft, PRIBYTEK (Centr. 81, 214) durch Oxydation mit Salpetersäure, ZINNO (Centr. 88, 999), sowie WELMANS (Centr. 95, 15) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Wasserstoffsuperoxyd, und GRIMAUX (C. r. 105, 1175) durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder Platinmohr.

Genauere Untersuchungen stellten erst FISCHER und TAFEL an (B. 20, 1089 und 3384; 21, 2634; 22, 97 und 106), wobei sie anfangs Glycerin mit Salpetersäure, später Glycerin mit Brom und Soda, und schliesslich Bleiglycerat (aus Bleihydroxyd und Glycerin frisch dargestellt) mit Bromdampf behandelten. Alle diese Darstellungsweisen, zu denen sich noch jene aus symmetrischem Dibromaceton mit Alkali von HJELT und SIVEN (B. 21, 3289) gesellt, scheinen ein Product zu liefern, das gleichzeitig eine Aldose, den Glycerinaldehyd, $CH_2OH.CHOH.COH$ (vermuthlich in zwei stereoisomeren Formen), und eine Ketose, das Dioxyaceton, $CH_2OH.CO.CH_2OH$, enthält, die indess daraus in reinem Zustande noch nicht isolirt werden konnten.

Löst man, nach FISCHER und TAFEL (a. a. O.), 10 Thle. Glycerin und 35 Thle. Krystallsoda in 60 Thln. warmen Wassers, kühlt auf 10° ab, fügt 15 Thle. Brom hinzu, säuert nach einer halben Stunde mit Salzsäure an, zerstört das freie Brom durch schweflige Säure, und neutralisirt genau mit Natron, so erhält man einen farblosen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Syrup, der nicht süss schmeckt, beim Erwärmen Caramelgeruch entwickelt, und starkes Reductionsvermögen zeigt, das aher beim Eindampfen erheblich abnimmt, vielleicht in Folge von beginnender Polymerisation. Der frisch bereitete Syrup gährt leicht mit Bierhefe; steht aber die Lösung schon längere Zeit an der Luft, so verliert sie das Gährungsvermögen, und wird sauer, ohne aber ihr Reductionsvermögen merklich einzubüssen. In Berührung mit sehr verdünnten Alkalien tritt Condensation zu α-Acrose oder i-Fructose ein (siehe diese); die Oxydation wird voraussichtlich Glycerinsäure, $CH_2OH.CHOH.COOH$, und weiterhin Tartronsäure, $COOH.CHOH.COOH$, ergeben; Blausäure erzeugt zwei Nitrile, deren Verseifung etwas normale Trioxybuttersäure, $CH_2OH.CHOH.CHOH.COOH$ (siehe bei d-Fructose), und viel Trioxyisobuttersäure, $(CH_2OH)_2=C(OH).COOH$, giebt, woraus folgt, dass neben wenig Glycerinaldehyd eine überwiegende Menge Dioxyaceton vorhanden sein muss. Mittelst Phenylhydrazin liefert sowohl die Aldose, $CH_2OH.\overset{*}{C}HOH.COH$, als die Ketose, $CH_2OH.CO.\overset{*}{C}H_2OH$,

— indem jedesmal an dem mit $\overset{*}{C}$ bezeichneten Kohlenstoffatome Oxydation eintritt —, die nämliche Verbindung, das Osazon $C_{15}H_{16}N_4O$ oder $CH_2OH.C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$, von dem schon beim Stehen in der Kälte binnen fünf bis acht Tagen etwa 20 Proc. ausfallen. Das Osazon krystalllisirt aus Benzol in glänzenden gelben Blättern, die bei 131° schmelzen und sich gegen 170° unter Gasentwickelung zersetzen; in heissem Wasser ist es schwer, in heissem Benzol ziemlich, und in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich, und wirkt in der Wärme stark reducirend.

Nach Stone und Mac-Coy (Am. 15, 656) entsteht Glycerose auch bei der Elektrolyse schwach alkalischer Glycerinlösung bei 20° C., mit einem Strome von nur 0,1 Ampère, und lässt sich an ihrer Gährungsfähigkeit, sowie an der Bildung eines krystallisirten Hydrazons vom Schmelzp. 200° erkennen; arbeitet man in saurer Lösung, sowie mit stärkeren Strömen, so beobachtet man tiefere Zersetzungsproducte, namentlich auch Acroleïn.

## C. Tetrosen: Die Erythrose.

Die Erythrose, $C_4H_8O_4$ oder $CH_2OH.CHOH.CHOH.COH$, entsteht — jedenfalls zugleich mit der isomeren Ketose, $CH_2OH.CHOH.CO.CH_2OH$ —, bei der Oxydation des bekanntlich in der Natur vielfach vorkommenden Erythrits, $C_4H_{10}O_4$ oder $CH_2OH.CHOH.CHOH.CH_2OH$, mit Salpetersäure (2 Thle. vom spec. Gewichte 1,18) am Wasserbade; die Synthese des Erythrits aus dem (gleichfalls synthetisch darstellbaren) Divinyl Berthelot's, $CH_2{=}CH.CH{=}CH_2$, welche Griner ausführte (C. r. 116, 723), bedeutet daher zugleich auch eine solche der Erythrose. Ferner bildet sich Erythrose durch Condensation des Glykolaldehyds, beim 15 stündigen Stehen der verdünnten wässerigen Lösung mit einprocentiger Natronlauge bei 0° C. (Fischer und Landsteiner, B. 25, 2549); endlich scheint man, nach Wohl (B. 26, 743), auch durch Abbau des Nitriles der d-Arabonsäure (siehe diese) zur Erythrose gelangen zu können.

Diese selbst ist noch nicht isolirt, dagegen scheidet sich, nach Fischer u. Landsteiner (a. a. O.), schon aus der verdünnten wässerigen Endlösung des Condensationsprocesses, nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Versetzen mit Phenylhydrazin, binnen einer Stunde ein Theil, und bei 8- bis 10stündigem Erhitzen die Gesammt-

menge ihres Osazones ab. Durch Waschen und Auskochen mit Wasser, sowie durch Ausziehen mit Aether gereinigt, bildet das Osazon, $C_{16}H_{18}N_4O_2$, Büschel gelber, mikroskopisch feiner Nadeln vom Schmelzp. 166 bis 168°; es wirkt in der Wärme reducirend, und löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Aether und heissem Benzol, sehr wenig aber in heissem Wasser. Das von FISCHER und TAFEL (B. 20, 1090) bei der directen Oxydation des Erythrits mit Salpetersäure gewonnene Osazon ist mit dem hier beschriebenen identisch. Die optische Inactivität des Osazons deutet darauf hin, dass es racemischer Natur ist, d. h. analog der Traubensäure aus zwei Isomeren gleichen aber entgegengesetzten Drehungsvermögens besteht; eine Trennung derselben und Rückverwandlung in die Zuckerarten ist jedoch bisher nicht gelungen (FISCHER, B. 27, 3200).

Durch Oxydation der Erythrose wird man jedenfalls die einbasische Erythritsäure oder Trioxybuttersäure, $CH_2OH.(CHOH)_2.COOH$, und weiterhin Weinsäure, $COOH.(CHOH)_2.COOH$, erhalten.

Eine Phenylerythrose oder Phenyltetrose, $CH(C_6H_5)OH.CHOH.CHOH.COH$, welche zugleich die erste aromatische Zuckerart vorstellt, erhielten FISCHER und STEWART (B. 25, 2555) durch Reduction des Laktons der Phenyltrioxybuttersäure oder Phenyltetronsäure, $CH(C_6H_5)OH.CHOH.CHOH.COOH$, als farblosen, in Wasser, Alkohol und auch in Aether leicht löslichen, stark reducirenden Syrup. Die concentrirte wässerige Lösung liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin sogleich das Osazon $C_{16}H_{18}N_2O_3$, das anfangs ölig ausfällt, bald aber erstarrt; es bildet gelbliche Krystalle, die bei 154° unter Zersetzung und Gasentwickelung schmelzen, löst sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Benzol, wenig in Wasser und Aether, wird von concentrirter Schwefelsäure zersetzt, und von kalter rauchender Salzsäure leicht aufgenommen, wobei jedoch Zerfall eintritt.

Zweiter Abschnitt.

# Pentosen und Methylpentosen.

---

## I. Die Aldo-Pentosen.

### A. Die Arabinose (Links-Arabinose, l-Arabinose, Arabose, Pektinzucker).

#### 1. Vorkommen, Darstellung, Formel.

Vorkommen. Die Arabinose, sowie ihre Isomeren, sind bisher als solche in der Natur nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen worden, denn sowohl für das Vorkommen von Arabinose im sog. Honigthau (WILEY, Am. 14, 380), als auch für das spurenweise Vorhandensein von Pentosen in manchen normalen Harnen (SALKOWSKI, Chz. 18, R. 237) fehlen noch unzweifelhafte Belege; sie entstehen durch Hydrolyse verschiedener, im Pflanzenreiche weit verbreiteter Substanzen, deren Abbau bald Arabinose oder Xylose für sich, bald beide zusammen, bald neben ihnen noch andere Zuckerarten liefert. Die Forschungen in dieser Richtung sind jedoch bei weitem nicht abgeschlossen, und die erzielten Ergebnisse ermangeln noch in vieler Hinsicht der wünschenswerthen Sicherheit.

In den meisten Fällen scheint die Muttersubstanz der Arabinose eine zu den Pentosanen gehörige Gummiart $C_5H_8O_4$ zu sein, welche einige Autoren als Araban bezeichnen; doch tritt diese häufig in condensirter Form, gepaart mit anderen Gummiarten, oder als blosser Bestandtheil zusammengesetzterer vegetabilischer Stoffe auf; in diesem Sinne spricht man von Arabinose-bildenden oder -liefernden Gruppen. Nach CROSS und BEVAN (N. 65, 77) sollen in manchen Pflanzen, z. B. in der Jute auch gewisse Cellulosen, die sog. Pentacellulosen, vorhanden sein,

deren Hydrolyse Pentosen liefert, während wieder andere Cellulosen, die sog. Oxycellulosen, zwar die Reactionen der Pentosane geben, aber keine solchen enthalten sollen (SMITH, N. 69, 236; CROSS und BEVAN, B. 26, 1090 und 2520); diese Angaben sind indessen nach CHALMOT (B. 27, 1489) unbewiesen und unwahrscheinlich.

Dass man aus dem arabischen Gummi durch Einwirkung von Säuren eine süsse, nicht gährungsfähige Substanz, bisweilen sogar in krystallisirtem Zustande gewinnen könne, beobachteten bereits GUÉRIN-VARRY (A. ch. II, 49, 258), BIOT und PERSOZ (A. ch. II, 52, 85), und später FERMOND (1859), sowie LUDWIG (Centr. 1861, 541); in reinem Zustande stellte sie aber erst SCHEIBLER dar (B. 6, 612; Z. 23, 288), und erkannte sie als eine wahre Zuckerart. KILIANI (B. 13, 2304) und CLAËSSON (B. 14, 1271) zeigten, dass sie aus der Arabinsäure derjenigen Sorten Gummi entstehe, die beim Oxydiren mit Salpetersäure keine, oder nur wenige Schleimsäure geben. Die Hydrolyse der Arabinsäure ist, wie bei deren Besprechung erörtert werden wird, kein einfacher Vorgang, auch scheinen verschiedene Gummisorten (arabischer, sog. Gedda-Gummi, u. s. f.) Zwischenproducte von abweichender Beschaffenheit zu liefern; das wichtigste derselben ist das Arabinon, $C_{10}H_{18}O_9$, welches nach der Gleichung $C_{10}H_{18}O_9 + H_2O = 2\,C_5H_{10}O_5$ unmittelbar in zwei Molecüle Arabinose zerfallen kann, (O'SULLIVAN, B. 17, R. 170; B. 23, R. 244; N. 61, 23; N. 64, 271). Aus arabischem Gummi erhielten auch TOLLENS und STONE (Z. 38, 1135), sowie WHEELER und TOLLENS (Z. 39, 848) Arabinose; zuweilen entstehen gleichzeitig noch Traubenzucker, Galaktose und Mannose (ULLIK, Centr. 92, 432). Pepsin, nicht aber das Pankreasenzym, führt ebenfalls Arabinsäure in Arabinose über (FUDAKOWSKY, B. 11, 1069).

Aus der Arabinsäure der Zuckerrüben stellte zuerst SCHEIBLER l-Arabinose dar; man braucht jedoch nicht von der Arabinsäure auszugehen, sondern kann direct Rübenmark, Rübenschnitte, oder Rübenpektin hydrolysiren (WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848; ALLEN und TOLLENS, A. 260, 289 und Z. 40, 1033; WEISBERG, N.Z. 21, 325; ULLIK, Ö. 21, 546 und 23, 268). Nach HERZFELD ist das Rübenpektin vermuthlich ein Gemenge Arabinose und Galaktose liefernder Bestandtheile nach wechselnden Verhältnissen (Z. 41, 667), und es wäre daher leicht erklärlich, dass neben Arabinose häufig auch mehr oder weniger Galaktose gewonnen wird; diese beiden Zuckerarten, zu anscheinend gleichen Theilen,

erhielt auch LIPPMANN (B. 23, 3564; Z. 41, 182) bei der Hydrolyse eines Gummis, der aus unreifen Rüben bei längerem Liegen ausgequollen war, und gemäss der Gleichung $C_{11}H_{20}O_{10} + H_2O = C_5H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$ in Arabinose und Galaktose zerfällt (siehe hierüber bei Galaktose). Ein Gummi, der bei der Hydrolyse Arabinose und d-Glykose ergiebt, und demgemäss als Glykoaraban anzusprechen ist, findet sich nach STONE und TEST (Am. 15, 660) in den amerikanischen Kaffeenüssen, d. i. die Frucht von Gymnocladus canadensis.

Aehnliche Gummiarten, die als Galakto-Araban oder Arabo-Galaktan bezeichnet werden, enthalten, nach den Producten der Hydrolyse zu schliessen, auch viele andere Pflanzenstoffe, z. B. Pfirsichgummi (STONE, B. 23, 2527), Myrrhengummi (KÖHLER, N. Z. 24, 291), die gallertbildende Substanz mancher Flechten (GREENISH, A. ph. III, 20, 241), die „Hemicellulose" genannten Zellwandungsbestandtheile mancher Leguminosensamen, besonders der Lupinen- und Sojasamen (SCHULZE, B. 24, 2277; H. 16, 386), sowie die Reservestoffe zahlreicher anderer Pflanzensamen SCHULZE, B. 22, 1194; 23, 2579; H. 14, 227). Die sog. Sulfitcellulose liefert, neben Arabinose und etwas Galaktose, auch noch Xylose (TOLLENS, WELD und LINDSAY, B. 23, 2990), der Cellulosegummi, d. i. der in Alkalien lösliche Bestandtheil gewisser Cellulosen, auch noch Traubenzucker (HOFFMEISTER, L. V. 39, 461). Aus Biertrebern lässt sich, neben viel Xylose, nur wenig Arabinose gewinnen (TOLLENS und STONE, Z. 38, 1135; WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848; SCHULZE und TOLLENS, L. V. 40, 367); viel Arabinose, neben wenig Xylose, giebt hingegen das Metaraban und Araboxylan der Roggen- und Weizenkleie (TOLLENS und STONE, B. 21, 2150; WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848; SCHULZE, B. 23, 2579, 3110; 24, 2277; H. 16, 386). Beide Zuckerarten erhält man auch aus Quittenschleim (GANS und TOLLENS, Z. 38, 1148).

Geringere Mengen l-Arabinose liefert die Hydrolyse des Pflaumenpektins (BAUER, J. pr. II, 43, 112) und des Traganthgummis (SANDERSLEBEN, TOLLENS und STONE, Z. 38, 1125; 39, 848; PÜSCHEL, Ö. 20, 875; ULLIK, Ö. 26, 268). Fast ausschliesslich entsteht aber Arabinose aus Kirschgummi (SACHSSE und MARTIN; KILIANI, B. 19, 3029; BAUER, Z. 36, 751), und ferner unter gewissen Umständen aus der bei gelinder Verzuckerung desselben auftretenden Cerasinose (s. diese).

Ueber die Mengen, in denen Arabinose, oder vielmehr die Pentosane, welche deren Muttersubstanz darstellen, in den Pflanzen-

stoffen vorkommen, liegen einige Bestimmungen von TOLLENS und GÜNTHER (B. 23, 1751), TOLLENS (B. 24, 694), GÜNTHER, TOLLENS und CHALMOT (B. 24, 3583), FLINT und TOLLENS (B. 25, 2916), und SCHULZE (H. 19, 38) vor. Es enthalten z. B. an Procenten Arabinose bezw. Pentosanen: Kirschgummi 59,05 und 51,96, Traganthgummi 37,28 und 32,81, Rübenschnitte 34 und 29,4, Rübenmark 24,9 und 21,9, arabischer Gummi 27,9 und 24,9, Weizenkleie 24,7 und 21,9.

Weitere Bestimmungen der nämlichen Forscher sowie COUNCLER's (Z. 44, 435) und TOLLENS's (Z. 44, 106) betreffen eine Anzahl von Stoffen, die nicht speciell auf Arabinose untersucht sind, und theilweise neben dieser auch Xylose liefern, so dass nur Zahlen für Pentosen im Allgemeinen angegeben werden können; so z. B. enthalten an Procenten Pentosen und Pentosanen: Birkenholz 33,14 und 19,33; Wiesenheu 18,3 und 16,1; Erbsenstroh 16,9 und 14,9; Eichenholz 15,15 und 13,33; Eichenblätter 11,70 und 10,30; Buchenblätter 11,29 und 9,94; Sesamkuchen 11,25 und 9,90; Kleeheu 9,9 und 8,7; Fichtennadeln 7,73 und 6,80; Natroncellulose 6,35 und 5,59; Sulfitcellulose 6,25 und 5,50; Agar-Agar 2,02 und 1,78; Steinnussabfälle 0,9 und 0,8. STIFT (Ö. 23, 925) wies Pentosane in Procenten der Trockensubstanz nach: in frischen Zuckerrüben 9,16 bis 11,94; in frischen Rübenschnitten 18,43 bis 28,23; in sauren Rübenschnitten 16,37 bis 25,57; in Rapskuchen 5,92 bis 7,80; in der Kleie 12,71 bis 14,79, und im Wiesenheu 16,60. In Kaffeebohnen fand SCHULZE (Chz. 17, 1263) 6 bis 7 Proc., in der Hefe HESSENLAND (Z. 42, 671) 2 bis 3 Proc., im Humus CHALMOT (Am. 16, 229) 1,5 bis 4 Proc. Pentosane; in den wässerigen Auszügen der Blätter vieler Pflanzen, sowie der farblosen Rinde zarter Sprossen wies CHALMOT (Am. 15, 21) nur 0,3 bis 0,5 Proc. Pentosane nach, dagegen enthalten die verholzten Organe der meisten amerikanischen Coniferen 6 bis 10 Proc., und die der Laubhölzer 19 bis 22 Proc., zuweilen auch 24 Proc. Pentosane, die anscheinend schon während der Verholzung entstehen, und sich im fertig gebildeten Holze nicht mehr weiter vermehren (CHALMOT, Am. 16, 218).

Einer Reihe von Zahlen, die sich aus Analysen STONE's berechnen (B. 23, 3791), kommt nur ein Annäherungswerth zu, um so mehr als einige der untersuchten Stoffe nachweislich vorwiegend Xylose ergeben; ungefähr 6 bis 8 Proc. Pentosane enthalten Thimoteegras, Maismehl, Maiskleie, Hafermehl, Malzkeime, Leinkuchenmehl, Lupinensamen, Schalen und Samen von Orangen,

Erdbeermark; 8 bis 20 Proc. Hirseheu. Futtermais, Hafer, Weizenkleie, Rübenschnitte, Baumwollsamenschalen, Melonensamen; 20 bis 25 Proc. Weizenstroh, arabischer Gummi, Pfirsich-, Kirsch- und Traganthgummi; 25 bis 30 Proc. Maiskolben und Biertreber.

Nach Hammarsten liefert die Nucleïnsäure des Pankreas, nach Kossel und Neumann (Centr. 95, 228) auch jene der Hefe, bei der Spaltung mit Säuren u. A. eine Pentose; nähere Untersuchungen über deren Natur und Ursprung fehlen aber zur Zeit noch.

Darstellung. Nach Scheibler (B. 6, 612; Z. 23, 288) digerirt man Arabinsäure mehrere Stunden mit verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt die Lösung mit Baryumcarbonat, verdampft das Filtrat zur Syrupconsistenz, und setzt demselben drei Volume 90procentigen Alkohol zu; man filtrirt von dem sich ausscheidenden schleimigen Niederschlage ab, entfernt den Alkohol durch Destillation, und lässt den Syrup krystallisiren; die Krystalle befreit man durch Ausbreiten auf einem trockenen Ziegelsteine von den Resten der Mutterlauge, und krystallisirt sie sodann um.

Auf rasche Weise erhält man bis 15 Proc. gut krystallisirende Arabinose, indem man lufttrockene, ausgelaugte Rübenschnitte mit fünfprocentiger, besser noch mit einprocentiger Schwefelsäure einige Stunden bei 60 bis 80° hydrolysirt (Allen und Tollens, A. 260, 289; Z. 40, 1033; Ullik, Ö. 23, 274).

Nach Bauer (Z. 36, 751) kocht man 1 Thl. Kirschgummi mit 1,5 bis 2 Thln. 3,75procentiger Schwefelsäure vier Stunden am Wasserbade, neutralisirt mit Calcium- und Baryumcarbonat, dickt ein, extrahirt mit Alkohol, wiederholt dies mehrmals, lässt die alkoholische Lösung krystallisiren (womöglich unter Zusatz einiger schon fertiger Arabinosekrystalle), trocknet die Krystalle auf Thonplatten, und krystallisirt sie aus Wasser um. Kiliani fand folgende Methode bewährt (B. 19, 3029): man digerirt 1 Thl. Kirschgummi mit 8 Thln. zweiprocentiger Schwefelsäure 18 Stunden bei 100°, neutralisirt mit heiss gesättigtem Barytwasser, dickt ein, und schüttelt mit 3 bis 4 Vol. Alkohol von 96 Proc., die man allmälig zusetzt; nach dem Absitzen destillirt man aus der klaren Lösung den Alkohol ab, concentrirt, schüttelt den Syrup wieder mit Alkohol, und lässt die eingedickte Lösung einige Zeit stehen; bald tritt kräftige Krystallisation ein, und durch Umkrystallisiren aus 6 bis 7 Vol. Alkohol vom spec. Gew. 0,825 kann man die Arabinose leicht rein gewinnen, während die Mutterlange, mit Alkohol und

Knochenkohle weiter behandelt, noch zwei bis drei Krystallisationen liefert. Man erhält so aus 1 kg Kirschgummi 200 g Arabinose, und da neben dieser keine andere krystallisirte Zuckerart auftritt, so ist sie sogleich von grosser Reinheit.

Reine Arabinose entsteht auch durch Einwirkung verdünnter Säuren auf das Metaraban, einen Bestandtheil der Zellmembran des Roggens und Weizens, welcher in der Kleie zurückbleibt, nachdem man diese von Stärke befreit, drei Stunden mit einprocentiger Alkali- oder Ammoniaklösung erhitzt, abgepresst, und völlig ausgelaugt hat. Durch Kochen mit Kalkmilch oder verdünnten Alkalien unter Druck ausgezogen, und mittelst Salzsäure und Alkohol gereinigt, stellt das Metaraban eine weisse zerreibliche Masse dar, die mit Wasser sehr allmälig aufquillt, und schliesslich eine äusserst klebrige, schwach links drehende Lösung giebt; es ist unlöslich in kalten, sehr verdünnten Säuren und Alkalien, in kaltem verdünnten Ammoniak, in Kupferoxydammoniak, und in den Lösungen der diastatischen und Verdauungsenzyme; aus der gleichfalls linksdrehenden Lösung in heissen Alkalien fällen Säuren und Alkohol es wieder aus, doch scheint schon beim Lösen eine chemische Veränderung einzutreten. Das Metaraban zeigt die charakteristischen, später noch näher zu besprechenden Merkmale der Pentosen und Pentosane, z. B. Rothfärbung mit Phloroglucin und Salzsäure, Bildung von Furfurol (dessen Muttersubstanz in der Kleie es ist) etc., und liefert dem entsprechend bei der Hydrolyse reine Arabinose, neben welcher nur zuweilen geringe Mengen Xylose aufzutreten scheinen (Steiger und Schulze, B. 23, 3110; Z. 40, 499).

Ein reines Araban, $C_5H_8O_4$, erhielt zuerst Schulze (H. 16, 386) durch Fällen einer alkalischen Hemicellulosenlösung mit Salzsäure; es ist eine weisse gummöse Masse, zeigt Linksdrehung ($\alpha_D = -123^0$), giebt die charakteristischen Farbenreactionen der Pentosane (s. unten), und liefert bei der Hydrolyse Arabinose. Eine ähnliche, gleichfalls als Araban bezeichnete Substanz gewann Ullik (Ö. 23, 268) aus dem Rübenmark: Ausgelaugte, mit Wasser, Weingeist, und etwas fünfprocentiger Natronlauge am Wasserbade digerirte Rübenschnitte werden abgepresst, 5 bis 10 Stunden mit dünner Kalkmilch gekocht, und wieder abgepresst; die Lösung wird einige Stunden am Wasserbade mit etwas Kalk digerirt, das siedende Filtrat mit Kohlensäure zerlegt, mit Knochenkohle entfärbt, mit Essigsäure und 1 Vol. Alkohol versetzt, und nach dem Filtriren mit viel Alkohol gefällt; den Niederschlag wäscht man mit

Alkohol, reinigt durch wiederholtes Lösen in schwach salzsaurem Wasser und Fällen mit Alkohol, und verdunstet zuletzt die rein wässerige Lösung bei niedriger Temperatur. Das so erhaltene Araban hat (aschenfrei gedacht) die Formel $C_5H_8O_4$, und bildet eine weisse, amorphe, bei 120° noch beständige, neutrale Masse, die stark linksdrehend ist ($\alpha_D^{18} = -83,9°$); in Wasser ist es leicht, in Alkohol nicht löslich, wirkt nicht reducirend, wird durch Alkalien, Erdalkalien, Chlorbaryum, Bleizucker und Bleiessig nicht gefällt, zeigt die Farbenreactionen der Pentosane, und liefert bei der Hydrolyse mit einprocentiger Schwefelsäure leicht und rasch reine Arabinose. Digerirt man es mit einprocentiger Salzsäure zehn Stunden bei 60°, so scheint sich eine stark reducirende, durch Bleiessig fällbare, pektinartige Säure abzuscheiden, die rechtsdrehend ist ($\alpha_D = +69,8°$).

Vermuthlich entsteht dieses Araban durch Einwirkung des Kalkes (der sich auch durch dreiprocentige Natronlauge ersetzen lässt) auf gewisse Pektinstoffe; digerirt man nämlich das Rübenmark nur einige Stunden mit schwacher Natronlauge, so erhält man noch kein Araban, sondern bloss eine gallertartige, in Alkohol unlösliche Pektinsäure ($\alpha_D = +186°$); erst weiterhin entsteht auch Araban, dessen Drehung jedoch desto geringer (bis $\alpha_D = -29,1°$ herab) gefunden wird, je weniger energisch die Einwirkung des Alkalis vor sich geht. SCHEIBLER glaubt (N. Z. 33, 20), dass diese Angaben auf Identität des Arabans mit der von ihm aus Rübenmark dargestellten Arabinsäure hinweisen (s. diese); doch ist zu bemerken, dass ULLIK das Araban ausdrücklich als neutralen Körper bezeichnet.

Formel: SCHEIBLER, der Entdecker der Arabinose, gab derselben die Formel $C_6H_{12}O_6$ und reihte sie der Gruppe des Traubenzuckers an; erst viele Jahre später wies KILIANI nach, dass sie nur fünf Atome Kohlenstoff enthält, und die Formel $C_5H_{10}O_5$ besitzt (B. 20, 282); für die Gruppe der Zuckerarten mit fünf Atomen Kohlenstoff, als deren erstes Glied die Arabinose bekannt wurde, schlug dann TOLLENS den Sammelnamen „Pentaglykosen“ vor (B. 21, 2151), und FISCHER (B. 23, 934) den Namen „Pentosen“.

Das Moleculargewicht der Arabinose bestimmten, nach RAOULT's Methode, BROWN und MORRIS (N. 57, 196), sowie TOLLENS (B. 21, 3508), und fanden es mit der einfachen Formel $C_5H_{10}O_5$ übereinstimmend.

Die Constitution der Arabinose ist COH.CHOH.CHOH .CHOH.$CH_2OH$ (KILIANI, B. 20, 339), ihre Configuration wird durch das Bild

```
        COH
         |
    H—C—OH
         |
  HO—C—H
         |
  HO—C—H
         |
        CH2OH
```

dargestellt (FISCHER, B. 24, 1836 und 2683); auf die Gründe, welche zu diesen Annahmen führen, wird später im Zusammenhange eingegangen werden.

### 2. Physikalische Eigenschaften.

Die Arabinose krystallisirt leicht in Drusen schöner, glänzender, zerbrechlicher Nadeln oder Prismen, welche dem trimetrischen Systeme angehören, und das Axenverhältniss $a : b : c = 0{,}6783 : 1 : 0{,}4436$, $\beta = 111^{0}44'$ zeigen. Die Krystalle, welche sehr süss schmecken, scheiden sich aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten nur langsam wieder ab; in heissem Wasser sind sie leicht, in kaltem und in Weingeist sehr wenig löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. Den Schmelzpunkt fanden SCHEIBLER, sowie LIPPMANN (B. 17, 2238) und CONRAD und GUTHZEIT (B. 18, 2906) bei 160°, OST (F. 29, 654) bei 150°, MARTIN bei 130°; diese Unterschiede erklären sich wohl dadurch, dass die Substanz, wie OST fand, schon bei 100° etwas veränderlich ist. Die Schmelze bildet eine farblose, durchsichtige Masse, die auch nach dem Erkalten amorph bleibt, und sich bei weiterem Erhitzen zersetzt; für die specifische Cohäsion derselben fand QUINCKE (P. 131, 623) die Coëfficienten $a^2 = 9{,}18$ qmm, und $a = 3{,}03$ mm.

Die Verbrennungs- und Bildungswärme der Arabinose untersuchten STOHMANN (J. pr. II., 31, 286; Z. Ph. 2, 31 u. 10, 410), STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II., 45, 305), sowie BERTHELOT und MATIGNON (C. r. 111, 12). Setzt man C = 94 und $H_2 = 69$, so beträgt

| | | |
|---|---|---|
| Die Verbrennungswärme für constantes Volum, cal. für 1 g | 3722,0 | 3714,0 |
| „ „ „ „ „ Cal. für 1 g-Mol. | 558,3 | 557,0 |
| „ „ „ constanten Druck „ „ „ „ | 558,3 | 557,0 |
| „ Bildungswärme, Cal. . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 256,7 | 258,0 |

Die Zahlen der ersten Rubrik sind die von STOHMANN, die der zweiten Rubrik jene von BERTHELOT und MATIGNON.

Als Drehungsvermögen in zehnprocentiger wässeriger Lösung, welche nach SCHEIBLER (N. Z. 13, 85) bei 18° das spec. Gew. 1,0379, nach LIPPMANN bei 20° 1,0369 zeigt, fanden die Genannten übereinstimmend $\alpha_j = +118{,}1^\circ$ und $\alpha_D = +104{,}4$ bezw. $+105{,}4^\circ$. Es liegen ferner folgende Bestimmungen vor:

$\alpha_D = +98{,}6^\circ$ (SANDERSLEBEN).
$\alpha_D = +99{,}4$ bis $99{,}8^\circ$ (MARTIN).
$\alpha_D = +102{,}4^\circ$ (KOCH, Russ. ph. Z. 25, 629).
$\alpha_D = +104{,}0^\circ$ (CONRAD und GUTHZEIT, B. 18, 2906; STONE, Am. 12, 435).
$\alpha_D = +104{,}2^\circ$ (BAUER, J. pr. II. 34, 46; SCHULZE und STEIGER, B. 23, 3111).
$\alpha_D = +104{,}5^\circ$ (WOHL und VAN NIESSEN, Z. 39, 655 und 924).
$\alpha_D = +105{,}1^\circ$ (KILIANI, B. 19, 3029).
$\alpha_D = +105{,}5^\circ$ (ULLIK, Oe. 23, 274).
$\alpha_D = +106{,}4^\circ$ (KANONNIKOFF, Centr. 91 b., 851).
$\alpha_D = +109{,}9^\circ$ (CLAËSSON, Z. 31, 672).

Wie bereits SCHEIBLER fand, variirt das Drehungsvermögen etwas mit der Concentration und Temperatur, und hierdurch, sowie durch Unreinheiten einzelner Präparate, dürften die Differenzen obiger Zahlen bedingt sein; der an sehr reinem Materiale sorgfältigst bestimmte Werth von KILIANI (es betrug $d = 1{,}0344$, $p = 0{,}8686$, $p + q = 10{,}2685$) liegt wohl der Wahrheit am nächsten.

In frisch bereiteter kalter Lösung zeigt die Arabinose ein höheres Drehungsvermögen, — eine Erscheinung, auf deren Wesen bei Besprechung des Traubenzuckers, an dem sie zuerst beobachtet wurde, näher eingegangen werden wird. Das Vorhandensein dieser „Multirotation“ bemerkte schon SCHEIBLER; LIPPMANN stellte es mit Unrecht in Abrede, wie er später selbst zugab (B. 17, 2239; 23, 3565), und GRIESS und HARROW (B. 20, 3111), sowie O'SULLIVAN (B. 20, 3112) bestätigten es. BAUER fand $\alpha_D$ anfangs $= +116{,}75^\circ$, nach 5 Stunden $+108{,}75^\circ$, nach 36 Stunden $+104{,}4^\circ$ (L. V. 36, 304), LIPPMANN, für die zehnprocentige Lösung, 8 Minuten nach der Darstellung $\alpha_D = +150{,}5^\circ$ und nach 24 Stunden $+105^\circ$. PARCUS und TOLLENS (A. 257, 174) beobachteten, für eine Lösung von 1,9459 g zu 20 ccm, 6,5 Minuten nach dem Lösen $\alpha_D^{20} = +156{,}65^\circ$, nach 10 Minuten $+144{,}38^\circ$,

nach 30 Minuten + 114,69°, nach 1 Stunde + 105,80°, nach 1,5 Stunden + 104,55°; als Anfangszustand berechnet sich hieraus $\alpha_D$ = + 190°, nach HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 939) $\alpha_D$ = + 170,1 bis + 180,1°. MÜLLER's Untersuchungen nach (S. ind. 43, 296; N. Z. 33, 172) ist der Uebergang der höheren in die niedrige constante Drehung bei Arabinose (und anderen Pentosen) ein vergleichsweise rascher; die bei 20° C. für den Anfangszustand berechnete Rotation + 184°, beträgt nach 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 20, 25, 30, 40, 45, 75 Minuten + 147,54, 143,98, 141,44, 138,89, 137,37, 135,16, 133,13, 129,74, 125,16, 119,05, 114,47, 109,72, 106,50, 104,89°, und von da ab constant 104,64°.

Wie SCHULZE und TOLLENS entdeckten (A. 271, 49), verschwindet die Multirotation beim Lösen in Ammoniakwasser, und zwar genügt schon die Gegenwart von 0,01 Proc. Ammoniak um sie merklich zu beeinflussen, die von 0,1 Proc. um sie bereits während des Auflösens völlig aufzuheben. Während z. B. eine Lösung von 2 g Arabinose in 20 ccm Wasser nach 7 Minuten $\alpha_D$ = + 143,99°, und nach 20 Stunden + 193,75° ergab, zeigte die Lösung von 2 g in 20 ccm. Ammoniakwasser von 0,1 Proc. schon nach 5 Minuten $\alpha_D$ = + 103,46°; diese Drehung bleibt einige Stunden unverändert, und vermindert sich dann allmälig, vermuthlich unter beginnender Zersetzung des Zuckers, und hierauf ist es vielleicht auch zurückzuführen, dass bei höherem Ammoniakgehalte häufig sogleich Zahlen erhalten werden, die kleiner als die des constanten Endwerthes sind (A. 271, 219; Z. 42, 750).

### 3. Verhalten beim Erhitzen.

Beim Erhitzen erleidet die Arabinose schon bei 100° geringe Zersetzung, die bei höheren Temperaturen rasch eine tiefgehende wird; als charakteristisches Zersetzungsproduct tritt Furfurol auf. Wie bei vielen anderen Kohlenhydraten, so genügt es auch bei der Arabinose schon, $^1/_{20}$ mg in einer 6 bis 7 cm langen Reagensröhre zu erhitzen, um Furfurol in deutlich nachweisbarer Menge zu erhalten; die schärfste Reaction auf dieses gewährt eine, mit etwas Alkohol versetzte Mischung gleicher Volume Xylidin und Eisessig, welche Anlass zur Entstehung der intensiv roth gefärbten Salze des Furoxylidins giebt (SCHIFF, B. 20, 541).

### 4. Verhalten gegen Reagentien.

**Wasserstoff**: Durch Reduction mittelst Natriumamalgam liefert die Arabinose den zugehörigen Alkohol, den Arabit:

$C_5H_{10}O_5 + H_2 = C_5H_{12}O_5$ (SCHEIBLER, B. 18, 1321; KILIANI, B. 20, 1233). Dieser bildet farblose, süsse, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 102°, ist leicht löslich in Wasser und heissem, 90procentigem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, wirkt nicht reducirend, und besitzt die Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.CH_2OH$. Entgegen den Angaben von KILIANI und VAN'T HOFF fanden FISCHER und STAHEL ihn optisch activ (B. 24, 538), und zwar ist er in boraxhaltiger Lösung schwach linksdrehend (FISCHER, B. 24, 1836). Die Verbrennungswärme bei constantem Volum beträgt für 1 g 4024,6 cal., für 1 g-Mol. 611,7 Cal., jene bei constantem Druck für 1 g-Mol. 612,0 Cal., und die Bildungswärme 272,0 Cal.; der Uebergang von Arabinose in Arabit entwickelt demnach + 15,3 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305; STOHMANN, Z. Ph. 10, 420). Fügt man zu Arabit etwas Borsäure oder Biborate, so tritt stark saure Reaction ein, und es entstehen borhaltige Säuren, welche Carbonate zu zersetzen vermögen, bei grösserer Verdünnung aber rasch zerfallen (LAMBERT, C. r. 108, 1016); ähnliche Verbindungen, die vermuthlich auch die Veränderung des Drehungsvermögens bedingen, bilden sich übrigens bei vielen Zuckerarten, beim Mannit und seinen Isomeren, u. s. f., und erhöhen, da sie durch Wasser dissociirt werden, die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösung bedeutend (MAGNANINI, Centr. 90 b., 90; KLEIN, C. r. 86, 826).

Monobenzal-Arabit erhält man nach FISCHER (B. 27, 1525), wenn man Arabit in heissem Benzaldehyd löst und dann unter Kühlung Salzsäuregas einleitet, besser aber, wenn man eine mit 4 g Benzaldehyd versetzte Lösung von 5 g Arabit in 10 ccm concentrirter Salzsäure bei 0° mit Salzsäuregas sättigt, und sie, nach mehrstündigem Stehen bei 0°, im abgekühlten Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk verdunstet; die nach ein bis zwei Tagen entstandenen Krystalle verreibt man mehrmals mit kaltem Wasser, trocknet sie im Vacuum-Exsiccator, und krystallisirt sie aus heissem Chloroform um. Die Verbindung hat die Formel $C_{12}H_{16}O_5$, schmilzt bei 150°, löst sich wenig in kaltem Wasser und Aether, besser in heissem Wasser und Chloroform, noch besser in heissem Alkohol, und wird durch heisse verdünnte Mineralsäuren leicht wieder zerlegt.

SCHEIBLER hat angegeben (N. Z. 13, 86), dass bei der Reduction von Arabinose mit Natriumamalgam auch eine Säure entstehe, deren nähere Untersuchung jedoch bisher nicht erfolgt ist.

Halogene. Durch Einwirkung von Brom wird die Arabinose zu Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$, oxydirt, welche zuerst, jedoch theilweise unzutreffend, von BAUER (J. pr. II 30, 367 und 34, 46; N. Z. 14, 166 und 17, 21), sodann eingehend von KILIANI beschrieben wurde (B. 19, 3029; 20, 282 und 339). Diese Säure entsteht auch bei gemässigter Oxydation der Arabinose mit Salpetersäure, und lässt sich auf diese Weise sogar bequem darstellen (s. unten).

Die Reaction bei Behandlung von Arabinose mit Brom und Silberoxyd oder Bleihydroxyd ist nach KILIANI $C_5H_{10}O_5 + H_2O + Br_2 = 2BrH + C_5H_{10}O_6$, und als Nebenproduct entstehen nur Spuren Ameisensäure. Man verfährt am besten, indem man eine Lösung von 20 g Arabinose in 100 g Wasser allmählich und unter häufigem Umschütteln mit 40 g Brom versetzt, nach vollendeter Oxydation Brom und Säure mittelst Silberoxyd und Calciumcarbonat sättigt, die filtrirte Lösung concentrirt, und das auskrystallisirende Kalksalz durch Oxalsäure zerlegt. Die freie Säure, $CH_2OH.(CHOH)_3.COOH$ oder $C_5H_{10}O_6$, krystallisirt nicht, und zeigt, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, anfangs schwache Linksdrehung, die jedoch bis $\alpha_D = -45{,}86^0$ zunimmt (ALLEN und TOLLENS, A. 260, 306). Was BAUER für die krystallisirte Säure hielt, ist in Wahrheit deren Lakton, $C_5H_8O_5$, das man nach FISCHER und PILOTY (B. 24, 4216) am besten erhält, indem man arabonsaures Cadmium mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das zum Syrup eingedickte Filtrat einige Zeit stehen lässt. Aus heissem Aceton krystallisirt, bildet das Lakton harte, farblose, doppeltbrechende, und, wenn rein, völlig luftbeständige Nadeln, die bei 86° erweichen, und bei 95 bis 98° schmelzen; die wässerige Lösung zeigt für $p = 9{,}45$ $\alpha_D^{20} = -73{,}9^0$, welche Drehung nach 14 Stunden noch unverändert ist, und wirkt nicht reducirend. Das Kalksalz der Arabonsäure, $(C_5H_9O_6)_2.Ca + 5H_2O$, ist leicht krystallisirbar, löst sich wenig in kaltem Wasser, und nicht in Alkohol; das Baryumsalz $(C_5H_9O_6)_2.Ba$ bildet farblose, längliche, sehr verwachsene Tafeln, das Strontiumsalz $(C_5H_9O_6)_2.Sr + 5H_2O$ glänzende Krusten farbloser mikroskopischer Prismen, deren Lösung Rechtsdrehung, für $c = 4{,}3525$ $\alpha_D = +1^0 96'$, besitzt. Das Cadmiumsalz $(C_5H_9O_6)_2.Cd$ ist in kaltem und heissem Wasser ziemlich löslich, krystallisirt, beim Ueberschichten dieser Lösung mit Alkohol, an der Diffusionszone in dünnen, harten, seidenglänzenden, rhombischen Prismen aus, und bildet keine Doppelsalze mit Chlor- oder Bromcadmium (BERTRAND,

Bl. III, 5, 554); auch das Ammonium-, das Silber-, das Kupfer- und das Zinksalz der Arabonsäure sind krystallinisch. Kocht man die Säure, ihr Lakton, oder auch das Kalksalz, mit Phenylhydrazin und 50proc. Essigsäure $1^1/_2$ Stunden am Wasserbade, so fällt beim Erkalten das Arabonsäure-Phenylhydrazid aus; aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt, bildet es farblose, glänzende, in kaltem Wasser wenig lösliche Blättchen, welche bei raschem Erhitzen um 215° unter Zersetzung schmelzen, und die Formel $C_5H_9O_5.N_2H_2.C_6H_5$ besitzen (Fischer, B. 23, 2627; Z. 40, 1024). Das Bromphenylhydrazid, $C_5H_9O_5.N_2H_2.C_6H_4Br$, schmilzt nach Naumann bei 196 bis 198° und löst sich in 25 Thln. Wasser.

Erhitzt man Arabonsäure mit Pyridin oder Chinolin auf 130 bis 135°, so geht sie zum Theil in die stereoisomere Ribonsäure über (s. bei Ribose); bei 140 bis 150° zersetzt sie sich, unter Bildung von viel Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$, d. i. Furfurancarbonsäure (Fischer und Piloty, B. 24, 4216).

Das Nitril der Arabonsäure, $C_4H_9O_4.CN$ oder $C_5H_9O_4N$, entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Oxim der Arabinose, $C_5H_{11}O_5N$ (s. dieses weiter unten); beim Acetyliren dieses Oxims (25 g) mit entwässertem Natriumacetat (25 g) und 100 ccm Essigsäureanhydrid erhält man unter heftiger Reaction das Tetracetat des Arabonsäure-Nitrils, $C_4H_5(C_2H_3O)_4O_4.CN$, welches bei 118° schmilzt, sich wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, und bei der Behandlung mit Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung sein Cyan fast quantitativ als Cyansilber abspaltet. Die Reaction erfolgt wesentlich im Sinne der Gleichung

$$CH_2OH.(CHOH)_2.CN = CNH + CH_2OH.(CHOH)_2.COH,$$

es entsteht also eine Tetrose; vermuthlich lässt sich diese auf analoge Weise bis zum Methylaldehyd herab weiter abbauen. Wohl, B. 26, 743).

Salpetersäure. Die Oxydation der Arabinose mit Salpetersäure liefert, entgegen älteren Angaben, weder Schleimsäure noch Zuckersäure (Wheeler und Tollens, Z. 39, 855), sondern, je nach den Versuchsbedingungen, wesentlich Arabonsäure oder l-Trioxyglutarsäure. Lässt man auf 1 Thl. Arabinose 2 Thle. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 bei 35° einwirken, so beginnt nach etwa 30 Minuten die Reaction und dauert sechs Stunden an; verdünnt man, kocht mit überschüssigem Calciumcarbonat, con-

centrirt das Filtrat, und setzt beim Erkalten etwas Alkohol zu, so erhält man eine reichliche Krystallisation von arabonsaurem Kalk, den man auf diesem Wege leicht und rasch herstellen kann. Verwendet man aber auf 1 Thl. Arabinose 2,5 Thle. obiger Salpetersäure, digerirt bei 35°, dickt am Wasserbade ein, bis alle Säure entwichen ist, löst in 25 Thln. Wasser, kocht mit Calciumcarbonat, und filtrirt siedend, so krystallisirt beim Erkalten das schwer lösliche Kalksalz der l-Trioxyglutarsäure aus, während etwas arabonsaurer Kalk in der Mutterlauge verbleibt.

Die freie Säure gewinnt man, indem man das Kalksalz mit Oxalsäure zerlegt, die concentrirte Lösung unter öfterem Umrühren über Schwefelsäure stehen lässt, die Krystalle durch Aufstreichen auf Thonplatten von der Lauge befreit, und sie aus Alkohol umkrystallisirt, oder indem man das Kalisalz mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt, eindampft, und den Rückstand mit Alkohol extrahirt. Die reine l-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, bildet kleine weisse Warzen oder grössere hexagonale Krystalle vom Schmelzp. 127°, löst sich in Wasser, Alkohol und Aceton, und giebt bei der Reduction normale Glutarsäure; die wässerige Lösung zeigt für $p = 9,59$ $\alpha_D^{20} = -22,7$, welche Drehung auch nach 24 Stunden constant bleibt, und wirkt nicht reducirend. Das Kalksalz, $C_5H_6CaO_7 + 3H_2O$, wird aus der concentrirten Lösung der Säure durch Chlorcalcium gefällt, verliert sein Krystallwasser bei 205°, und bildet in Wasser schwer, in Alkohol gar nicht lösliche, ziegelrothe Krystalle; die Umsetzung mit Kaliumcarbonat ergiebt das schön monoklin krystallisirende neutrale Kaliumsalz, $C_5H_6K_2O_7$, dessen Drehung $\alpha_D = +9,5°$, und dessen Axenverhältniss $a:b:c = 1,4641:1:0,7094$, $\beta = 101°3$ ist; auch das neutrale Ammoniumsalz krystallisirt, nicht aber das Natrium-, sowie das saure Kaliumsalz; das Silbersalz, $C_5H_6Ag_2O_7$, bildet lichtempfindliche, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle vom Schmelzp. 173°; das Baryumsalz $C_5H_6BaO_7$, sowie das Bleisalz $C_5H_6PbO_7 + H_2O$ sind weisse, amorphe, in Alkohol unlösliche Massen (Kiliani, B. 21, 3006; Will und Peters, B. 22, 1697; Fischer, B. 24, 1842; Haushofer, B. 21, 3280). Die Constitution dieser Trioxyglutarsäure ist $COOH.(CHOH)_3.COOH$ ihre Configuration wird durch das Bild

```
      COOH
       |
    H—C—OH
       |
   HO—C—H
       |
   HO—C—H
       |
      COOH
```

wiedergegeben (FISCHER, B. 24. 2683); sie ist verschieden von den isomeren Säuren aus Xylose und Ribose (TOLLENS, A. 254, 318; ALLEN und TOLLENS, A. 260. 306; FISCHER und PILOTY, B. 24, 4214), sowie von der d-Trioxyglutarsäure, die LIPPMANN (B. 26, 3060) unter den Zersetzungsproducten des Rohrzuckers auffand (siehe unten).

Schwefelsäure, Salzsäure. u. s. f. Gegen verdünnte Säuren ist Arabinose ziemlich widerstandsfähig, so dass z. B. nach 32stündigem Kochen mit 4- oder auch 10proc. Schwefelsäure, noch 84,5 Proc., nach 60stündigem Kochen noch 30 Proc. derselben unzersetzt sind (TOLLENS, Z. 38. 1138; SCHULZE und TOLLENS, A. 271. 55; Z. 41, 830); durch concentrirte Schwefelsäure, sowie durch Chlorsulfonsäure, namentlich heisse, wird sie völlig verkohlt, durch anhaltendes Kochen mit Schwefel- oder Salzsäure von mittlerer Concentration (9 bis 10 Proc.) unter Abscheidung von viel Humusstoffen (etwa 40 Proc.), Ameisensäure (etwa 4 Proc.), und anderen Säuren (etwa 12 Proc.) zersetzt (CONRAD und GUTHZEIT, B. 18, 2906; 19, 2575 und 2849); Lävulinsäure entsteht nicht, dagegen viel Furfurol, namentlich wenn man gewisse Concentrationsverhältnisse innehält. (TOLLENS und STONE, A. 249, 227; GÜNTHER und TOLLENS, B. 23, 1751). Destillirt man z. B. 1 bis 5 g Arabinose mit 5 g Schwefelsäure und 15 g Wasser, oder mit 100 ccm 12proc. Salzsäure, so bildet sich, nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 = 3H_2O + C_5H_4O_2$ viel Furfurol (unter Umständen 50 Proc. und mehr), kenntlich an der starken Rothfärbung mit Anilinacetat; concentrirt man es durch partielle Destillation mit Chlornatrium in einer kleinen Menge Flüssigkeit, und fällt es mittelst Ammoniak als Furfuramin, so erhält man von diesem nahezu 20 Proc. der Arabinose (TOLLENS und STONE, B. 21, 2150; Z. 38, 1135; STONE, B. 23, 2576). Diese Reaction wird zu analytischen Zwecken verwendet. — Durch gemässigte Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure, nach HÖNIG und SCHUBERT's Vorschrift (M. 6. 746) für Traubenzucker (siehe bei

diesem), wird auch die Arabinose in gewisse dextrinähnliche Körper (Reversionsproducte?) übergeführt, die zumeist dem Araban gleichen, jedoch starke Rechtsdrehung ($\alpha_D$ = + 242,1 bis + 264,7°) aufweisen (ULLIK, Ö. 23, 268); es sind weisse, amorphe, neutrale Massen, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen, durch Chlorbaryum oder Bleiessig nicht gefällt werden, kein Reductionsvermögen besitzen, und bei der Hydrolyse mit einprocentiger Schwefelsäure leicht krystallisirte Arabinose ergeben.

Reductions-Erscheinungen. Die Arabinose reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines glänzenden Silberspiegels, desgleichen fällt sie alkalische Kupfer- und Quecksilberlösungen, worauf weiter unten noch des Näheren zurückzukommen sein wird.

### 5. Gährung.

SCHEIBLER, sowie LIPPMANN, fanden die Arabinose nicht gährungsfähig; STONE und TOLLENS erhielten mit reiner gezüchteter Hefe ebenfalls kein Ergebniss, und bei Anwendung gewöhnlicher Bierhefe nebst Nährlösung entstanden zwar binnen zwölf Tagen 12,33 Proc. $CO_2$, zugleich aber auch Wasserstoff, Essigsäure, und Buttersäure, so dass die Gährung jedenfalls keine reine, d. h. rein alkoholische, sondern eine durch Spaltpilze verursachte war, (Z. 38, 1156). FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) liessen auf l-Arabinose Reinculturen folgender Gährungserreger 3 bis 10 Tage lang bei 24 bis 28° C. einwirken: 1. Saccharomyces Pastorianus I.; 2. S. Pastor. II.; 3. S. Pastor. III.; 4. S. cerevisiae I.; 5. S. ellipsoideus I.; 6. S. ellips. II.; 7. S. Marxianus; 8. S. membranaefaciens; 9. Brauereihefe Frohberg; 10. Brennereihefe Nr. 128, Rasse 2.; 11. Saccharomyces productivus; 12. sogen. Milchzuckerhefe; kein einziger derselben war aber im Stande, die Arabinose in Gährung zu versetzen. Das Nämliche gilt auch für den, auf der Oberfläche verdorbener Corinthen vorkommenden Schizosaccharomyces octosporus (BEYERINCK, Chz. 18, R. 205).

Bacillus aethaceticus giebt nach FRANKLAND und MAC-GREGOR (N. 69, 33) aus Arabinose Alkohol, relativ viel Essigsäure, Kohlensäure, Wasserstoff, und eine Spur Bernsteinsäure, bei Luftabschluss aber auch viel Ameisensäure.

Durch Bacillus orthobutylicus entsteht normaler Butylalkohol, Buttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, Wasserstoff, und etwas Milchsäure (GRIMBERT, Chz. 17, R. 169).

## 6. Die Verbindungen der Arabinose.

Die Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden hat SCHEIBLER nur in Lösung beobachtet; er erhielt farblose schleimige Flüssigkeiten, die sich beim Stehen langsam, beim Kochen sofort gelb färbten, und von Alkohol gefällt wurden. Ammoniakalischer Bleiessig giebt eine gelbe Fällung, die an der Luft braun wird. Mit wässerigem Ammoniak verbindet sich Arabinose nicht, ebenso wenig mit wässerigem Hydroxylamin (RISCHBIETH, B. 20, 2673). Verbindungen mit Borsäure und Biboraten erwähnt LAMBERT (C. r. 108, 1016), beschreibt sie aber nicht näher.

Methylalkohol-Arabinosid, oder Methylarabinosid, erhält man gemäss der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + CH_3OH = H_2O + C_5H_9O_4.O.CH_3$, wenn man in eine methylalkoholische Arabinoselösung Salzsäuregas einleitet, besser aber, wenn man eine Lösung von 20 g Arabinose in 10 ccm Wasser unter Abkühlung mit 120 ccm kalt gesättigter methylalkoholischer Salzsäure versetzt, einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen lässt (bis das Reductionsvermögen verschwunden ist), in 2 Thle. Eiswasser eingiesst, mit Natronlauge oder Baryumcarbonat neutralisirt, das Filtrat im Vacuum bei 45 bis 50° concentrirt, den Syrup mit absolutem Alkohol auslaugt, diesen am Wasserbade verdunstet, den Rückstand nochmals mit absolutem Alkohol aufnimmt, die nunmehr krystallisirende Masse mit kaltem Alkoholäther verreibt, und darauf mit 14 Thln. absoluten Alkohols auskocht. Beim Erkalten krystallisirt das Methylarabinosid $C_5H_9(CH_3)O_5$ in farblosen, süss schmeckenden Nadeln oder Blättchen, die bei 165° erweichen, bei 169 bis 176° schmelzen, und in kleiner Menge rasch erhitzt unzersetzt verdampfen; es löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, fast nicht in Aether, wird durch kochendes Alkali nicht angegriffen, wirkt nicht reducirend, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, und wird langsam durch heisse Schwefelsäure, rascher durch Salzsäure, hydrolysirt, wobei wieder Arabinose und Methylalkohol entsteht (FISCHER, B. 26, 2400; N. Z. 31, 69). Invertin und Emulsin verändern es nicht (FISCHER, B. 27, 2985).

Aethylalkohol-Arabinosid, oder Aethylarabinosid stellt man auf die nämliche Weise dar, reinigt jedoch den zweiten alkoholischen Auszug noch durch Fällen mit 1 Vol. Aether, und

behandelt das Filtrat vor dem Verdunsten mit Knochenkohle. Die in kugeligen Aggregaten kleiner Nadeln anschiessende Substanz, von der man etwa 65 Proc. der Arabinose erhält, kocht man mit 50 Thln. Essigäther aus, verdunstet diese Lösung, und krystallisirt mehrmals aus absolutem Alkohol um, oder fällt nochmals durch Aetherzusatz. Das reine Arabinosid, $C_5H_9(C_2H_5)O_5$, bildet Sterne farbloser Nadeln und Blättchen, schmeckt süss, schmilzt bei 132 bis 135°, ist in kleiner Menge unzersetzt destillirbar, und löst sich leicht in Wasser und heissem absoluten Alkohol, wenig in Essigäther, und fast nicht in Aether (FISCHER, B. 26, 2400; N. Z. 31, 69). Invertin und Emulsin hydrolysiren es nicht (FISCHER, B. 27, 2985).

Arabinose-Aethylmercaptal. Diese Verbindung, vermuthlich $C_9H_{20}O_4S_2$, scheint nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + 2C_2H_5.SH = H_2O + C_9H_{20}O_4S_2$ zu entstehen, wenn man eine Lösung von 1 Thl. Arabinose in 1 Thl. rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 auflöst, und allmählich mit 1 Thl. Aethylmercaptan zusammenschüttelt; die Mischung erstarrt bald zu einem Krystallbrei, den man aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der reine Körper bildet feine farblose Nadeln vom Schmelzp. 124 bis 126°, und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich (FISCHER, B. 27, 677).

Arabinose-Amylmercaptal, wohl $C_5H_{10}O_4(S.C_5H_{11})_2$, entsteht spontan bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenschütteln der salzsauren Arabinoselösung mit Amylmercaptan, und ist in Wasser so wenig löslich, dass es auf Wasserzusatz sogleich krystallinisch ausfällt (FISCHER, B. 27, 679).

Benzylarabinosid, $C_5H_9O_5.CH_2C_6H_5$, erhält man nach FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2482), indem man ein gut gekühltes Gemisch von 5 g gepulverter Arabinose und 20 g Benzylalkohol unter Umschütteln mit Salzsäuregas behandelt, bis Lösung erfolgt (1 bis 1½ Stunden), 2 bis 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lässt, bis das Reductionsvermögen fast ganz verschwunden ist, hierauf in 3 Thle. Eiswasser eingiesst, sofort mit reinem angeschlämmten Baryumcarbonat neutralisirt, das Filtrat nach dem Ausäthern des restlichen Benzylalkohols concentrirt, aus dem Syrup mittelst heissen absoluten Alkohols das Chlorbaryum auszieht, das alkoholische Filtrat eindampft, und das Rohproduct aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das reine Benzylarabinosid bildet farblose Blätter und Nadeln vom Schmelzp. 169 bis 170°, schmeckt schwach aber anhaltend bitter, scheidet

sich noch aus einprocentiger wässeriger Lösung beim Stehen wieder ab, löst sich auch wenig in heissem Wasser und Alkohol, und zeigt eine Drehung von etwa $\alpha_D^{20} = + 215{,}2^0$, ohne Birotation. Mit Hefe (Frohberger Hefe) vergährt es nicht, auch wirkt Invertin nicht ein; heisse verdünnte Säuren hydrolisiren es aber mit Leichtigkeit.

Tetracetyl-Arabinose, $C_5H_6(C_2H_3O)_4O_5$, erhielt STONE (Am. 15, 653) als bitteres gelbliches Oel, das bei $-80^0$ fest wird und dann bei $-8^0$ schmilzt. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, unter Zersetzung löslich in heissem Wasser, zeigt in alkoholischer Lösung Rechtsdrehung $\alpha_D = + 26{,}39^0$, und wirkt beim kurzen Kochen mit FEHLING'scher Lösung reducirend.

Benzoyl-Arabinose. Ein Benzoat nicht einheitlicher Natur beobachtete STONE (a. a. O.) als amorphe, flockige, bei 68 bis $69^0$ schmelzende, in kaltem Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Masse.

Arabinosido-Glykonsäure. Diese Säure wird durch Condensation der Arabinose mit d-Glykonsäure (s. diese) mittelst Salzsäuregas ebenso erhalten, wie die Glykosido-Glykonsäure (s. diese), zu deren Typus sie gehört (FISCHER und BEENSCH, B. 27, 2485); bisher konnte sie jedoch noch nicht rein dargestellt werden.

Arabinose-Resorcin. Während sich Arabinose mit Phenol und anderen einwerthigen Phenolen nicht ebenso wie mit einwerthigen Alkoholen condensiren lässt (FISCHER, B. 26, 2401), gelingt dies leicht bei Anwendung mehrwerthiger Phenole. Löst man je 1 Mol. Arabinose und Resorcin in 6 Thln. Wasser, leitet unter guter Kühlung Salzsäuregas bis zur völligen Sättigung bei $10^0$ ein, lässt 15 Stunden bei 0 bis $10^0$ stehen, giesst in 10 Thle. absoluten Alkohols ein, wäscht den farblosen flockigen Niederschlag mit Alkohol und Aether, trocknet ihn über Schwefelsäure, verreibt ihn mehrmals mit Alkohol, und fällt ihn schliesslich aus wässeriger Lösung mit Alkohol, so erhält man die Verbindung $C_{11}H_{14}O_6$, die nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + C_6H_6O_2 = C_{11}H_{14}O_6 + H_2O$ entsteht. Sie ist ein farbloses, lockeres, luftbeständiges, geruchloses, fade schmeckendes Pulver, löst sich in Wasser leicht, in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther und Benzol nur spurenweise, wird bei $100^0$ noch nicht verändert, und schmilzt unter Verkohlung bei $275^0$. Durch Säuren wird sie nur langsam und schwierig hydrolysirt, und unterscheidet sich hierdurch scharf

vom Methyl-, Aethyl-Arabinosid, und ähnlichen glykosidartigen Verbindungen; Phenylhydrazin und Alkalien wirken nicht ein, die Kalischmelze ergiebt viel Resorcin; beim zweistündigen Kochen mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhält man ein Gemisch von Acetaten, in Gestalt eines farblosen, körnigen, nicht krystallinischen Pulvers, das sich leicht in heissem Alkohol, nicht aber in Wasser löst, und von siedenden, verdünnten Alkalien theilweise glatt verseift wird; überschüssiges Barytwasser oder basisches Bleiacetat fällen weisse Niederschläge, die an der Luft rothviolett werden. In wässeriger Lösung zeigt das Arabinose-Resorcin viele Reactionen des Resorcins: es färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett, bildet mit Bromwasser ein unlösliches Bromderivat, condensirt sich mit Benzaldehyd und Salzsäure zu einer unlöslichen Substanz, liefert mit Diazobenzolsulfosäure einen rothen, leicht löslichen Farbstoff, giebt aber keine Färbung mit $\alpha$-Naphtol und Schwefelsäure. Erwärmt man eine alkalische Lösung von Arabinose-Resorcin mit einigen Tropfen FEHLING'scher Lösung, so tritt eine intensiv rothviolette Färbung auf, die nur bei grosser Verdünnung allmählich wieder verschwindet. Wenn man 0,2 g Resorcin in 5 ccm einer wässerigen 0,01 procentigen Arabinoselösung löst, unter Kühlung mit Salzsäuregas sättigt, zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, nach dem Verdünnen mit Wasser einen Tropfen Natron zufügt, und dann mit zwei Tropfen FEHLING'scher Lösung aufkocht, so erfolgt noch starke Färbung, ja sogar bei einer Verdünnung von 1:50000 bleibt dieselbe deutlich wahrnehmbar; sie ist jedoch nicht für Arabinose charakteristisch, sondern tritt in gleicher Weise bei fast allen anderen Zuckerarten ebenfalls ein.

Condensirt man 1 Mol. Arabinose mit zwei Mol. Resorcin, und giesst die salzsaure Lösung in 40 Vol. absoluten Alkohols und dann in 2 Vol. Aether, oder verdünnt man sie mit 3 Vol. Eiswasser, neutralisirt mit angeschlämmtem Bleicarbonat, verdampft das Filtrat am Wasserbade im Vacuum zum Syrup, laugt mit etwas heissem Alkohol aus, entfernt Reste Blei mittelst Schwefelwasserstoff, und fällt mit Aether, so entsteht vermuthlich die Verbindung $C_{17}H_{20}O_8$, die man aber stets zusammen mit der vorher beschriebenen $C_{11}H_{14}O_6$ in Gestalt eines bräunlichen, in Alkohol löslichen Pulvers erhält, aus welchem sie rein noch nicht isolirt werden konnte (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1356; Z. 44, 493).

Arabinose-Brenzcatechin ist der Resorcinverbindung ähnlich, und bildet ein graues, amorphes, leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether lösliches Pulver; mit Eisenchlorid tritt Grünfärbung ein.

Arabinose-Hydrochinon lässt sich, vermuthlich wegen der Schwerlöslichkeit des Hydrochinons in starker Salzsäure, nicht, oder nur in sehr geringer Menge gewinnen (FISCHER und JENNINGS, a. a. O.).

Arabinose-Phloroglucin erhält man nach COUNCLER (B. 28, 27), indem man 5,4 g Arabinose und 6 g Phloroglucin in 30 ccm Wasser löst, in die gekühlte Flüssigkeit unter Umrühren langsam Salzsäuregas einleitet, bis alles Phoroglucin gelöst ist, die dicke rothbraune Masse unter eine Glasglocke stellt, die erstarrte rothe Gallerte mit Alkohol fällt und auswäscht, auf eine Thonplatte streicht und trocknet, zerreibt, und nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung im Vacuum und ohne Erwärmung trocknet. Das nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + C_6H_6O_3 = 2H_2O + C_{11}H_{12}O_6$ entstehende Arabinose-Phloroglucin gleicht in jeder Hinsicht der analogen, schon länger bekannten Verbindung der Xylose (siehe bei dieser).

Arabinose-Pyrogallol, $C_{11}H_{14}O_7$, bildet nach wiederholtem Verreiben des Rohproductes mit Methylalkohol, Lösen in Wasser, und Fällen mit Alkohol, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ein lockeres, farbloses, nicht krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 240°; in Alkohol, Aether, Essigäther und Benzol ist es unlöslich, in Eisessig etwas, in Wasser leicht löslich, wird durch Barytwasser und Bleiessig gefällt, und giebt mit Eisenvitriol eine prächtig blaue Färbung (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1361).

Arabinosoxim. Arabinose löst sich leicht in heisser alkoholischer Hydroxylaminlösung ($1^1/_2$ Thln.) auf, und beim Erkalten krystallisirt sofort das reine Oxim: $C_5H_{10}O_5 + NH_3O = H_2O + C_5H_{11}O_5N$. Es bildet weisse Krystalle vom Schmelzp. 133°, löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol von 96 Proc, spaltet beim Schmelzen mit Alkali Blausäure ab, und giebt beim Acetyliren nach LIEBERMANN's Methode unter heftiger Reaction das Tetracetat des Arabonsäurenitrils (WOHL, B. 26, 743).

Phenylhydrazinverbindungen. In erster Linie entsteht aus Arabinose und Phenylhydrazin nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + C_6H_5.N_2H_3 = H_2O + C_{11}H_{16}N_2O_4$ jedenfalls das Phenylhydrazon, das jedoch bisher nicht untersucht worden ist; bekannt

ist aber das Bromphenylhydrazon, $C_{11}H_{15}BrN_2O_4$, das FISCHER (B. 24, 4214) mittelst Bromphenylhydrazin gewann. Nach FISCHER (B. 27, 2490) stellt man es am besten dar, indem man Lösungen von 5 g Arabinose in 50 Thln. Wasser, und von 6 g p-Bromphenylhydrazin in 80 Thln. warmem Wasser und 20 Thln. fünfzigprocentiger Essigsäure mischt, und das Gemenge nach dem Erkalten einige Zeit stehen lässt; bereits nach fünf bis zehn Minuten scheidet sich die Verbindung $C_5H_{10}O_4.N_2H.C_6H_4Br$ aus. Sie bildet kugelige Aggregate farbloser feiner Nadeln, sintert rasch erhitzt bei 150° und schmilzt bei 160° unter Zersetzung und Gasentwickelung, löst sich schwer in heissem Wasser (in 40 Thln.), wenig in heissem Alkohol und Aether, ziemlich in heissem Alkohol von 50 Proc., und krystallisirt beim Erkalten dieser sowie der wässerigen Lösung rasch wieder aus; starke Salzsäure löst es leicht, und spaltet es in die Componenten. Diese Verbindung ist für Arabinose sehr charakteristisch, und ihrer schweren Löslichkeit in Wasser wegen zum Nachweise der Arabinose sehr geeignet (s. unten).

Aus dem Phenylhydrazon entsteht beim Kochen mit Phenylhydrazin jedenfalls das Phenylosazon der Arabinose, welches jedoch bisher nur direct aus Arabinose erhalten wurde: $C_5H_{10}O_5 + 2C_6H_5.N_2H_3 = 2H_2O + H_2 + C_{17}H_{20}N_4O_3$. Diese, zuerst von SCHEIBLER (N. Z. 13, 86) beobachtete Verbindung, erhält man nach KILIANI (B. 20, 339) am besten, indem man 1 Thl. Arabinose mit 2 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Thln. Natriumacetat und 20 Thln. Wasser im Wasserbade erhitzt, wobei die Abscheidung bald beginnt, und nach einer Stunde vollendet ist; die voluminöse gelbe Masse wäscht man mit kaltem Wasser, und krystallisirt sie aus heissem Wasser, oder, nach WHEELER und TOLLENS (Z. 39, 856), aus Aceton um. Aus unreinen Lösungen fällt das Osazon zunächst in öligen Tröpfchen aus, die jedoch bald zu einer festen, braungelben Masse erstarren. Das reine Osazon ist arsengelb, und schmilzt, aus Aceton, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisirt, bei 160°; wie bei allen Osazonen muss man, um constante Ergebnisse zu erreichen, die Substanz im Capillarrohre möglichst rasch, und auf stets gleichmässige Weise erhitzen (FISCHER, B. 20, 827; 21, 987; TOLLENS, Z. 39, 917). In vierprocentiger alkoholischer Lösung zeigt das Osazon Rechtsdrehung, $\alpha_D = + 18,9^0$, die indess rasch verschwindet (ALLEN und TOLLENS, Z. 40, 1033); aus letzterem Umstande erklärt es sich wohl, dass BAUER (J. p. II, 43, 112), sowie FISCHER (B. 23,

385; 24, 1840) dasselbe anfänglich als optisch inactiv ansahen. In kaltem wässerigen Alkali ist das Arabinosazon, wie alle Osazone, unlöslich (WILL, B. 24, 402); concentrirte Salzsäure spaltet es in Phenylhydrazin und Arabinoson, $CH_2OH.(CHOH)_2.CO.COH$ oder $C_5H_8O_5$, welches schwach rechtsdrehend befunden wurde (FISCHER, B. 22, 87; 24, 1840).

Arabinose-Nitrobenzoylhydrazin. Während Arabinose durch Hydrazinhydrat in heisser alkoholischer Lösung unter Gelbfärbung zersetzt wird, geht sie mit substituirten Hydrazinen. z. B. mit dem Nitrobenzoylhydrazin, $C_6H_4(NO_2)—CO.NH.NH_2$, leicht Verbindungen ein. Erhitzt man z. B. eine alkoholische Lösung von 1 Mol. dieser Base und 1 Mol. Arabinose am Rückflusskühler, bis sie wasserklar wird, destillirt am Wasserbade fast zur Trockne, und krystallisirt nach dem Waschen mit Alkohol und Aether aus Alkohol um, so erhält man die Verbindung $CH_2OH.(CHOH)_3.CH = N.NH.CO.C_6H_4(NO_2)$; sie bildet schneeweisse Tafeln vom Schmelzp. 178°, ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem Wasser und in Aether gar nicht löslich, und wird von heissem Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt (RADENHAUSEN, Z. 44, 768).

Arabinose-p-Hydrazinodiphenyl. Löst man, nach MÜLLER (B. 27, 3105) p-Hydrazinodiphenyl, $C_{12}H_{12}N_2$, in heisser verdünnter Essigsäure, und setzt nach dem Erkalten eine concentrirte wässerige Arabinoselösung hinzu, so scheidet sich sofort, oder doch sehr bald, die Verbindung $C_5H_{10}O_4:N—NH.C_{12}H_9$ als gelbe gelatinöse Masse ab. Man reinigt sie mittelst Knochenkohle und krystallisirt sie aus heissem Weingeist um, was jedoch nur langsam und schwierig erfolgt; sie bildet dann Warzen sehr feiner, farbloser Krystalle, die bei 138 bis 140° unter Zersetzung schmelzen, und löst sich in kaltem Wasser und Aether kaum, in heissem Wasser nur sehr wenig.

Verbindungen mit Diaminen: Mischt man 2 Mol. Arabinose und 1 Mol. o-Diamidobenzol in neutraler, wässeriger Lösung und dampft diese, unter öfterem Ersatze des Wassers bis fast zur Trockne ein, so erhält man, neben einem Gummi, der im Rückstande verbleibt, das schön krystallisirte Arabino-o-Diamidobenzol:

$$C_5H_{10}O_5 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_4\langle{NH \atop NH}\rangle C_5H_8O_4 + H_2O + H_2.$$

Es bildet weisse, etwas bitter schmeckende Nadeln vom Schmelzp.

235°, ist rechtsdrehend, wirkt nicht reducirend, löst sich in siedendem Wasser und Alkohol wenig, in Aether gar nicht, ist bei stundenlangem Kochen mit starken Säuren und Alkalien beständig, und wird aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure unverändert wieder ausgefällt; das chlor- und bromwasserstoffsaure Salz löst sich in kaltem Wasser leicht, in verdünnter Salzsäure ziemlich, und krystallisirt aus dieser in grösseren Blättern, aus Wasser in kugeligen Gebilden kleiner Blättchen. — In ganz analoger Weise entsteht das Arabino-m.p-Diamidotoluol, $C_6H_3(CH)_3\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C_5H_8O_4$, welches kleine, weisse, noch schwerer lösliche Nadeln, vom Schmelzp. 238°, darstellt.

Auch die Arabino-$\gamma$-Diamidobenzoësäure,

$$COOH.C_6H_3\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C_5H_8O_4 + 2H_2O,$$

entsteht auf dem nämlichen Wege; aus heissem Wasser, welches sie nur wenig löst, erhält man kleine Nadeln, aus der ammoniakalischen Lösung, beim Verdampfen am Wasserbade, grössere Prismen vom Schmelzp. 235°, die das erste Molecül Krystallwasser bei 100°, das zweite bei 120° abgeben. Die Verbindung ist wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, wirkt nicht reducirend, zeigt Rechtsdrehung, und reagirt schwach sauer. Sie verbindet sich mit Säuren und Basen, gegen die sie ebenso beständig ist, wie das Arabino-o-Diamidobenzol; das salzsaure Salz ist krystallinisch, zerfällt aber schon in Berührung mit kaltem Wasser, das Salz $(C_{12}H_{18}N_2O_6)_2.Ba$ bildet eine weisse, amorphe, in Alkohol unlösliche Masse, und das Silbersalz, das sich auf Zusatz ammoniakalischer Silbernitratlösung ausscheidet, ist in viel Ammoniak löslich, fällt aber beim Kochen wieder aus (Griess und Harrow, B. 20, 3111).

Arabinose-Amidoguanidin. Löst man je 1 Mol. Arabinose und Amidoguanidin-Nitrat, fein gepulvert, in möglichst wenig absolutem Alkohol, indem man zwei Stunden am Rückflusskühler kocht, und lässt in einer Kältemischung erkalten, so krystallisirt das Nitrat der Verbindung $C_6H_{14}N_4O_4$ oder $CH_2OH.(CHOH)_3.CH = N.NH.C\langle{}^{NH}_{NH_2}$; es bildet weisse Nädelchen vom Schmelzp. 125°, und löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, und gar nicht in Aether (Radenhausen, Z. 44, 768).

Cyanhydrin. Wie KILIANI nachwies (B. 10, 3029), verbindet sich, gleich vielen anderen Aldehyden, auch die Arabinose direct mit Blausäure. Da aber die Configuration der Arabinose eine unsymmetrische ist (s. unten), so kann die Anlagerung der Blausäure in zweierlei Weise erfolgen, und es entstehen daher gleichzeitig die Nitrile zweier, bei C* stereoisomerer Arabinosecarbonsäuren, $CH_2OH.(CHOH)_3.\overset{*}{C}HOH.COOH$, welche als l-Mannonsäure und l-Glykonsäure erkannt wurden (FISCHER, B. 23, 2134 u. 2623). Die Nitrile selbst sind bisher nicht isolirt worden; die beiden Säuren werden bei Besprechung der betreffenden Zucker beschrieben werden.

### 7. Nachweis und Bestimmung der Arabinose.

Specielle Reactionen auf Arabinose sind nicht bekannt, die üblichen Methoden sind vielmehr meist für mehrere oder alle Pentosen, und für alle Stoffe, die Pentose-liefernde Gruppen enthalten, charakteristisch, einige, z. B. die der Resorcinverbindung gegen FEHLING'sche Lösung (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1356), auch für zahlreiche andere Zuckerarten.

Nach FISCHER (B. 27, 2491) erkennt man die Arabinose am sichersten mittelst ihres Bromphenylhydrazons; 1 Thl. Arabinose in einprocentiger wässeriger Lösung, und eine frisch bereitete Lösung von 2 Thln. p-Bromphenylhydrazin (auf 1 Thl. dieses Körpers 3,5 Thle. Essigsäure von 50 Proc., und 12 Thle. Wasser enthaltend) giebt bei Zimmertemperatur schon nach 30 Minuten Krystalle des Hydrazons, das nach einigen Stunden in reichlicher Menge vorhanden, und leicht zu identificiren ist; auch mit halbprocentiger Arabinoselösung erfolgt noch Reaction, obwohl langsamer. Zuweilen krystallisirt etwas Acetyl-p-Bromphenylhydrazin mit aus, doch ist dieses leicht zu erkennen, und vermöge seiner grossen Löslichkeit in heissem Alkohol abzutrennen.

Wichtig für die Erkennung der Arabinose ist auch die Darstellung und Abscheidung ihres Osazones (siehe oben); löst man 0,5 g des gepulverten Osazones rasch in 12 g warmem Eisessig, und kühlt sofort auf Zimmertemperatur ab, so zeigt diese Lösung kein wahrnehmbares Drehungsvermögen, während z. B. das sehr ähnliche Osazon der Xylose (siehe unten) unter ganz gleichen Umständen im 100 mm-Rohr deutliche Linksdrehung (etwa $-1,3^{0}$) erkennen lässt (FISCHER, B. 23, 385).

Ihl gab zuerst an (Chz. 9, 231; N. Z. 17, 304), dass alkoholische Lösungen einiger Phenole, mit gewissen Zuckerarten versetzt, und unter Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, intensive Färbungen annehmen, welche auch beim Verdünnen mit Wasser beständig sind, und auf Verbindungen der Phenole mit den Humusstoffen zu beruhen scheinen (Tollens, Chz. 11, 77; Ihl, N. Z. 17, 284). So z. B. geben Resorcin und Pyrogallol mit Arabinose eine gelbrothe, $\alpha$-Naphtol eine rothe, $\beta$-Naphtol eine lichtgelbe und Phloroglucin eine cochenille- bis kirschrothe Färbung. Nach Wheeler u. Tollens (B. 22, 1046; Z. 39, 843 u. 40, 866) bereitet man ein sehr empfindliches Reagens, indem man gleiche Volume reiner, völlig salpetersäurefreier Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und Wasser mischt, und hierzu etwas mehr Phloroglucin fügt, als sich beim Schütteln löst; diese Flüssigkeit darf sich weder beim Stehen, noch beim Erwärmen trüben und roth färben. In der Kälte reagirt dieselbe nicht mit Arabinose, beim Erwärmen aber entsteht eine schön kirschrothe Farbe, und die heiss dargestellte Lösung zeigt im Spectrum einen dunklen, sehr charakteristischen Streifen, fast genau zwischen *D* und *E* (Allen und Tollens, A. 260, 289; Z. 40, 1025). Die von Reichl (D. 235, 232) und Reinitzer (H. 14, 453) empfohlene salzsaure Orcinlösung giebt schon in der Kälte eine blauviolette, beim Erwärmen aber eine erst röthliche, dann violettblaue Färbung, während sich zuletzt blaugrüne Flocken abscheiden, deren Lösung in starkem Alkohol einen höchst charakteristischen Streifen, zwischen *C* und *D*, zum Theil fast auf der Linie *D* des Spectrums liegend, aufweist. Die nämliche Reaction wie Arabinose selbst, geben auch sämmtliche Arabinose liefernde Materialien, z. B. arabischer, Kirsch- und Traganthgummi, Biertreber, Weizenkleie, Rübenmark, Quittenschleim u. s. f., aber auch Xylose und andere Pentosen (Wheeler und Tollens, Z. 39, 848).

Nach Maquenne (C. r. 112, 799) kann man sich zur Erkennung (und Bestimmung) der Arabinose des Umstandes bedienen, dass sie, ebenso wie viele andere Zuckerarten, unter gewissen, genau einzuhaltenden Verhältnissen, auch eine ganz bestimmte Menge ihres Osazones liefert. Mischt man 1 g des krystallisirten Zuckers mit 100 ccm Wasser und 5 ccm einer Lösung, die in 100 ccm je 40 g Phenylhydrazin und Eisessig enthält, erwärmt eine Stunde auf 100°, kühlt ab, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn mit 100 ccm Wasser,

und trocknet bei 100°, so erhält man, falls der Zucker Arabinose war, genau 0,27 g Osazon.

Um Harn auf Arabinose (oder Xylose) zu prüfen, bringt man zu 5 bis 6 ccm rauchender Salzsäure so viel Phloroglucin, dass etwas davon ungelöst bleibt, und theilt die erkaltete Lösung in zwei Theile; zum einen setzt man 0,5 ccm des zu untersuchenden, zum anderen 0,5 ccm eines normalen Harnes, und taucht die Gläser in siedendes Wasser. Bei Anwesenheit von 0,1, 0,2, 0,5 Proc. Arabinose bildet sich, in eben sichtbarer, bezw. deutlicher und intensiver Weise, oben ein rother Saum, der sich allmählich nach unten ausbreitet, und den Farbstoff aus der mit Wasser verdünnten Lösung auch an Amylalkohol abgiebt (SALKOWSKI, Centr. 92 b., 483).

Die quantitative Bestimmung der Arabinose kann mittelst FEHLING'scher, SACHSSE'scher oder OST'scher Lösung geschehen, über deren Darstellung und Anwendung bei Besprechung des Traubenzuckers Näheres mitgetheilt werden wird. Nach MARTIN reduciren 100 Thle. Arabinose aus FEHLING'scher Lösung 225,16 Thle. Kupferoxyd, welche Menge sich in verdünnter Lösung etwas erhöht, und es ist $y = 2{,}939 + 2{,}099\ x - 0{,}00304\ x^2$, worin $x$ das Gewicht der Arabinose, $y$ jenes des reducirten Kupfers bezeichnet. LIPPMANN gab an, dass 1 g Arabinose, in einprocentiger Lösung, aus unverdünnter FEHLING'scher Lösung 1,832 g Kupfer reducire (B. 17, 2238), BAUER, dass 100 ccm FEHLING'scher Lösung durch 0,4303 g, 100 ccm SACHSSE'scher Lösung durch 0,4375 g Arabinose reducirt werden, dass also Arabinose ein geringeres Reductionsvermögen zeige als Traubenzucker (L. V. 36, 304). STONE fand jedoch das Umgekehrte, denn aus einer Mischung von 70 ccm der FEHLING'schen mit 30 ccm der Zuckerlösung, reducirte 1 mg Arabinose, in 1-, $^3/_4$-, $^1/_2$- und $^1/_4$ procentiger Lösung, bei vier Minuten Kochzeit, 1,945, 1,929, 1,958 und 2,000 mg Kupfer, demnach mehr wie Traubenzucker (B. 23, 3791). Mittelst OST'scher Lösung findet man, gewichtsanalytisch arbeitend, bei 10 Minuten Kochzeit, für 50 mg Arabinose 152 mg Kupfer; maassanalytisch werden 50 ccm Lösung, enthaltend 298,7 mg Kupfer, durch 109,5 mg Arabinose entfärbt (OST, B. 23, 3003; Z. 41, 97). Man hat z. B., bei 10 Minuten Kochzeit, gewichtsanalytisch:

| mg Cu | mg Arab. | mg Cu | mg Arab. | mg Cu | mg Arab. | mg Cu | mg Arab. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50 | 17,0 | 110 | 36,3 | 170 | 55,9 | 230 | 77,3 |
| 60 | 20,3 | 120 | 39,5 | 180 | 59,2 | 240 | 81,3 |
| 70 | 23,5 | 130 | 42,8 | 190 | 62,7 | 250 | 85,5 |
| 80 | 26,7 | 140 | 46,0 | 200 | 66,2 | 260 | 87,6 |
| 90 | 29,9 | 150 | 49,3 | 210 | 69,8 | 270 | 94,6 |
| 100 | 33,1 | 160 | 52,6 | 220 | 73,5 | 280 | 99,6 |
| | | | | | | 290 | 105,1 |
| | | | | | | 298,7 | 109,5 |

Eine andere Methode zur quantitativen Bestimmung der Arabinose beruht auf dem Principe, das beim Zersetzen derselben durch Säuren entstehende Furfurol, in Form von Furfuramid oder Furfurolhydrazon zur Abscheidung zu bringen (TOLLENS und STONE, B. 21, 2150; Z. 38, 1135; GÜNTHER und TOLLENS, B. 23, 1751; CHALMOT und TOLLENS, B. 24, 695); man kann hierbei entweder maass- oder gewichtsanalytisch verfahren. Die von GÜNTHER und TOLLENS erdachte Titrirmethode, empfahl STONE in folgender Weise auszuführen (B. 24, 3019): Man destillirt den Rohstoff über einer kleinen freien Flamme mit Salzsäure von 1,06 spec. Gew., und unter regelmässigem Säurezusatz, so lange, bis das Destillat, von dem binnen 5 Minuten nicht mehr als 10 ccm übergehen sollen, keine Reaction mehr mit Anilinacetat giebt. Sodann neutralisirt man es mit Soda, säuert schwach mit Essigsäure an, und füllt mit Wasser zu einem bestimmten Volum auf. Die Titration erfolgt mit einer höchstens 24 Stunden alten Phenylhydrazinlösung, die 1 g salzsaures Phenylhydrazin und 3 g Natriumacetat in 500 ccm Wasser enthält, und selbst mittelst einer Furfurollösung von bekanntem Gehalt (1 g Furfuramid und etwas Essigsäure, mit Wasser zu 1 Liter verdünnt) eingestellt wird. Man kocht 25 ccm des Destillates mit einigen ccm dieser Lösung rasch auf, kühlt sogleich ab, filtrirt 2 ccm klar ab, schüttelt und kocht diese mit 2 Vol. FEHLING'scher Lösung, — wobei starke Reduction erfolgt, sobald der geringste Phenylhydrazinüberschuss vorhanden ist —, und wiederholt diesen Versuch mit kleineren oder grösseren Mengen Lösung vier- bis sechsmal, bis man den richtigen Punkt trifft. Nach GÜNTHER und TOLLENS bietet diese von STONE als sehr genau bezeichnete Methode keinerlei besondere Vorzüge; aber auch ihr eigenes verbessertes Titrirverfahren (B. 24, 3577) entspricht noch nicht allen

Anforderungen, so z. B. ist die erforderliche tägliche Titerstellung des Phenylhydrazins sehr unbequem, es werden zuweilen zu hohe Zahlen gefunden, indem Lävulinsäure oder andere gleichfalls Phenylhydrazin bindende Stoffe mit entstehen, der Kochsalzgehalt der Flüssigkeit wirkt störend u. s. f. Da man ferner, bei Gegenwart von 0,5 bis 1 g Arabinose 57 bis 51 Proc. Furfurol erhält, bei Gegenwart von 2 bis 5 g aber, unter sonst gleichen Umständen, bloss 50 bis 42 Proc., so kann offenbar eine Rückberechnung niemals ganz genau sein, und man muss mittlere Factoren wählen; für aus der Substanz erhaltene 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 Proc. Furfurol z. B., nimmt man für Arabinose die Factoren 53,6, 56,3, 51,7, 47,2, 45,0, 42,8, 42,6, 42,4, 42,2, 42,0.

Flint und Tollens (B. 25, 2912; Z. 44, 430; L. V. 42, 381) geben daher dem gewichtsanalytischen Verfahren von Chalmot und Tollens (B. 24, 3579), in der von ihnen verbesserten Form, unbedingt den Vorzug: Man destillirt 5 g Substanz mit 100 ccm 12procentiger Salzsäure (spec. Gew. 1,06) in einem Kolben von 250 bis 300 ccm Inhalt auf einem Bade von Rose'schem Metall bei 145 bis 150°, und lässt, sobald ein Tropfen des Destillates mit Anilinacetat Rothfärbung zeigt, so viel unverdünnte Salzsäure (spec. Gew. 1,06) in den Kolben nachfliessen, dass das Volum der Flüssigkeit constant bleibt, — am besten jedesmal 30 ccm, indem man zugleich das Destillat in Antheilen von je 30 ccm in kleinen Cylindern auffängt. Nach zwei Stunden ist die Zersetzung vollendet, und das gesammte Destillat wird nun in einem 1,5-Literkolben mit fein geriebener trockener Soda neutralisirt, mit Essigsäure schwach angesäuert, und mit Wasser zu 500 ccm aufgefüllt; wurden weniger als 400 ccm Destillat erhalten, so fügt man auf je hieran fehlende 50 ccm noch 10,2 g Kochsalz zu, im Ganzen also so viel Kochsalz, dass schliesslich in den 500 ccm 81,5 g davon enthalten sind, d. i. jene Menge, die beim Sättigen von 400 ccm 12procentiger Salzsäure mit Soda entsteht. Man erreicht hierdurch, dass der Gehalt der Lösung an Kochsalz, sowie dessen weiterer Einfluss, ein stets constanter ist. Zu der auf 500 ccm aufgefüllten Lösung setzt man nun 10 ccm oder, falls nöthig, mehr, einer nicht über einige Tage alten Lösung, die in 100 ccm 12 g Phenylhydrazin und 7,5 g Eisessig enthält, rührt 30 Minuten stark um, am besten mittelst eines durch Laboratoriumsturbine getriebenen Glasstabes, filtrirt nach weiteren 30 Minuten das Hydrazon über ein Filter von Asbest, oder besser noch von Glaswolle, nicht zu rasch ab (binnen 1/2 bis 1 Stunde!),

wäscht mit 100 ccm Wasser nach, saugt möglichst trocken ab, und trocknet hierauf 1½ Stunden bei 50 bis 60° in einem Strome trockener, verdünnter Luft, welche behufs Abgabe mitgerissener Spuren Schwefelsäure ein mit Stückchen Calciumcarbonat gefülltes Schutzrohr passirt hat.

Diese Methode ist besser, rascher, und sicherer als das Titrirverfahren, und vermeidet den Hauptfehler des letzteren, indem etwa entstehende Lävulinsäure und ähnliche Stoffe, aus so verdünnter Lösung durch Phenylhydrazin nicht mitgefällt werden; in Gegenwart von Rohrzucker, Invertzucker, Stärke u. s. f. (nicht aber in der von Cellulose) erhält man allerdings, unter sonst gleichen Umständen, etwas verminderte Ausbeuten an Hydrazon, doch beträgt die Differenz nicht mehr als 1 bis 2 Proc. des Resultates; auch kann man weniger als 1 Proc. Arabinose, d. i. 0,05 g in 5 g Substanz, nicht direct bestimmen, da die entsprechende Menge Furfurolhydrazon in den Fällungs- und Waschflüssigkeiten gelöst bleibt, und sich nicht mehr abscheidet. Da der Factor für Arabinose variirt, z. B. wenn 5 g Substanz 2,5 Proc. oder weniger Furfurol geben, 53 beträgt, wenn 5 g 5 Proc. oder mehr Furfurol liefern, aber 49, so mussten, behufs Aufstellung allgemeiner brauchbarer Formeln, synthetische Versuche, unter Anwendung bekannter Mengen Arabinose angestellt werden. Diese ergaben, nach Tollens und Mann (Z. 44, 432), dass man setzen kann: Menge Arabinose = (Menge Hydrazon × 1,2126) oder (Furfurol × 2,30). Für das Furfurol selbst hat man: (Menge Hydrazon × 0,516) + 0,0104, welche letztere Zahl die Correctur für die nicht zur Abscheidung gelangende Hydrazonmenge vorstellt; für „Pentosen" unbestimmter Natur nimmt man am besten einen Mittelwerth der Zahlen für Arabinose und Xylose, nämlich: (Menge Hydrazon × 1,0095) + 0,0083, oder (Furfurol × 2,09). Da in den Pflanzen aber ursprünglich nicht die Pentosen, sondern die Pentosane enthalten sind, für welche die Formel $C_5H_8O_4$ die wahrscheinlichste ist, so thut man besser, die gefundenen Werthe auf Pentosane umzurechnen; nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 : C_5H_8O_4 = 150 : 132$ ist der Factor hierfür $\frac{132}{150} = 0,88$ und mit diesem hat man also die für die Pentosen gewonnenen Zahlen zu reduciren.

Krug (Chz. 17, Ref. 112) empfiehlt, die das Furfurolhydrazon enthaltende Flüssigkeit vor der Filtration über Nacht stehen zu lassen, und die anhaftenden Reste des Niederschlages schliesslich

mittelst Alkohol zu lösen. Nach HOTTER (Chz. 17, 1743) lässt sich das Furfurol auch mittelst Pyrogallol bestimmen: 5 g an Pentosen reiche, oder 5 bis 10 g daran arme Substanz destillirt man mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,06, bis das Destillat nicht mehr mit Anilinacetat reagirt, bringt es dann mit so viel starker Salzsäure auf 400 bis 500 ccm, dass die Lösung mindestens 12 Proc. Salzsäure enthält, erhitzt 20 bis 30 ccm derselben (mit mindestens 0,1 g Furfurol) nebst überschüssigem Pyrogallol im Einschlussrohre 1 bis 2 Stunden auf 100 bis 110°, bringt den Niederschlag auf ein tarirtes Filter, trocknet ihn bei 103°, und berechnet, durch Division des Gewichtes mit dem Factor 1,974, die entsprechende Menge des Furfurols, und aus dieser jene der Pentosen oder Pentosane. Statt des Pyrogallols ist nach COUNCLER (Chz. 18, 966) auch Phloroglucin anwendbar, umsomehr als es gleichzeitig vorhandene Lävulinsäure nicht mit fällt (B. 28, 27).

## B. Die Rechts-Arabinose (d-Arabinose, d-Arabose).

Die Rechts-Arabinose, welche, abgesehen von ihrem Drehungsvermögen, der Links-Arabinose fast in jeder Beziehung gleicht, und äusserlich nicht von ihr unterschieden werden kann, wurde von WOHL (B. 26, 720) auf synthetischem Wege, durch Abbau des gewöhnlichen Traubenzuckers, der d-Glykose, erhalten. Aehnlich wie die l-Arabinose $C_5H_{10}O_5$ die l-Arabonsäure $C_5H_{10}O_6$, ergiebt die d-Glykose $C_6H_{12}O_6$ durch Oxydation die d-Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$ oder $C_5H_{11}O_5.COOH$; behandelt man das Nitril derselben, $C_5H_{11}O_5.CN$, mit Silberoxyd, so zerfällt es im Sinne der Gleichung $CH_2OH.(CHOH)_4.CN = CNH + CH_2OH.(CHOH)_3.COH$ in Blausäure und d-Arabinose, die erste synthetisch gewonnene Pentose.

Behufs Darstellung der d-Arabinose geht man zweckmässiger Weise nicht vom Nitril der d-Glykonsäure selbst aus, sondern von dessen Pentacetat (s. dieses bei d-Glykose); durch Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung wird aus dieser Verbindung das Cyan fast quantitativ als Cyansilber abgespalten, und wenn man die restlichen Acetylgruppen durch Kochen des Syrups mit Salzsäure austreibt, und das Chlor durch Silberoxyd fällt, so enthält die Lösung freie d-Arabinose. Da diese aber aus derselben nur schwer zu isoliren ist, so verfährt man besser auf folgende Weise: Man behandelt das Pentacetat mit ammoniakalischem Silberoxyd, versetzt den Syrup, der noch Acetylderivate enthält, mit 30pro-

centigem Ammoniak, lässt zwei Tage stehen, und dampft ein, oder verreibt mit absolutem Alkohol; es krystallisirt hierbei jedoch zunächst nicht die zu erwartende Pentose aus, sondern eine Verbindung derselben mit 2 Mol. des gleichzeitig entstehenden Diacetamids: $C_5H_{10}O_5 + 2N\begin{matrix}\diagup H_2 \\ \diagdown C_2H_3O\end{matrix} = H_2O + CHOH.(CHOH)_3 .C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown \end{matrix} = \left(N\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown C_2H_3O\end{matrix}\right)_2$. Die nämliche Verbindung kann man auch direct aus dem Nitril erhalten, indem man zu einer Lösung des aus 20 g Silbernitrat dargestellten Silberoxyds in 200 ccm Ammoniak von 30 Proc. eine Lösung von 40 g Pentacetat in 100 ccm Alkohol fügt, wobei sich schon nach zwei Minuten Cyansilber in flimmernden Krystallen abscheidet; nach zweitägigem Stehen erwärmt man im Wasserbade, kocht bis zur völligen Austreibung des Ammoniaks, filtrirt die verdünnte Lösung vom Cyansilber ab, behandelt mit Schwefelwasserstoff, entfärbt mit Knochenkohle, concentrirt im Vacuum, und rührt den Syrup mit absolutem Alkohol an. Es krystallisirt nun die reine Acetamidverbindung (s. unten); 10 g derselben erwärmt man mit 50 ccm sechsfacher Normalschwefelsäure 15 Minuten im siedenden Wasserbade, entfernt aus der erkalteten Lösung durch 15 maliges Ausschütteln mit je 50 ccm Aether die Essigsäure, verdünnt mit etwas Wasser, rührt allmählich $^4/_5$ der theoretisch nöthigen Menge Barythydrat (in möglichst wenig heissem Wasser gelöst) ein, setzt nach dem Erkalten den Rest Barythydrat zu, entfernt einen kleinen Ueberschuss sofort mittelst Kohlensäure, lässt das mit Knochenkohle entfärbte Filtrat stark sieden, bis alles Ammoniumcarbonat entwichen ist, und concentrirt schliesslich im Vacuum zum Syrup, der in einigen Tagen, und falls man einige Splitter der reinen Substanz zusetzen kann, schon nach wenigen Stunden krystallisirt.

Die reine d-Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, bildet lange, farblose, glänzende, bei 160° schmelzende, rhombische Prismen vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0,6783:1:0,4436$, schmeckt süss, knirscht beim Beissen zwischen den Zähnen, reducirt FEHLING'sche Lösung, färbt sich mit Alkali gelb, giebt mit Säuren gekocht viel Furfurol, und zeigt für $p = 10$ die Drehung $\alpha_D^{20} = -104,1°$; die Krystallgestalt ist also dieselbe wie die der l-Arabinose, die Rotation dem Betrage nach gleich, der Richtung nach aber entgegengesetzt. Ein ganz analoges Verhalten zeigen die d-Glykose, aus der die d-Arabinose gewonnen wurde, und die stereoisomere l-Glykose, welche, wie

bereits oben erwähnt worden ist, aus dem einen Cyanhydrin der l-Arabinose (bezw. aus der durch Verseifung derselben gebildeten l-Glykonsäure) hervorzugehen vermag. Folgende Bilder versinnlichen die entsprechenden Configurationen:

```
                   CHO                              CHO
   CHO              |              CHO               |
    |           HO—C—H              |             H—C—OH
 H—C—OH             |           HO—C—H               |
    |            H—C—OH             |            HO—C—H
HO—C—H              |            H—C—OH              |
    |           HO—C—H              |             H—C—OH
HO—C—H              |            H—C—OH              |
    |           HO—C—H              |             H—C—OH
   CH2OH            |              CH2OH             |
                   CH2OH                            CH2OH
```

(l-Arabinose giebt l-Glykose.) (d-Arabinose entsteht aus d-Glykose.)

Selbstverständlich werden sich diese Reactionen auch umkehren lassen, d. h. man wird auch l-Glykose zu l-Arabinose abbauen, sowie d-Arabinose in d-Glykose überführen können; ebenso ist es klar, dass, wie bei der l-Arabinose, auch bei der d-Arabinose die Wohl'sche Reaction einen weiteren Abbau bis zum Methylaldehyd herab in Aussicht stellt.

Die durch Oxydation der d-Arabinose zu erwartende d-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, ist vermuthlich identisch mit jener Säure, die Lippmann (B. 26, 3060) unter den Zersetzungsproducten des Rohrzuckers auffand (s. diesen); sie bildet weisse Krystalle vom Schmelzpunkte 125°, zeigt $\alpha_D^{18} = +20,8°$, und liefert ein Baryumsalz der Formel $C_5H_6BaO_7$ (bei 100° getrocknet).

d-Arabinose-Hydrazon ist noch nicht dargestellt, wohl aber das Bromphenylhydrazon, $C_5H_{10}O_4 . (N_2H . C_6H_4Br)$, welches sich in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löst, und ein sehr charakteristisches Derivat der d-Arabinose ist.

d-Arabinose-Osazon, $C_5H_8O_3(N_2H . C_6H_5)_2$, scheidet sich bei $^3/_4$stündigem Erwärmen als Oel ab, das allmählich erstarrt; aus heissem Wasser krystallisirt es in gelben Flocken vom Schmelzpunkte 159 bis 160°.

Diacetamid-Verbindung: Diese oben erwähnte Verbindung, $C_9H_{18}N_2O_6$, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 187°, löst sich leicht in Wasser, nicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, jedoch in 100 Thln. kalten und 25 Thln. heissen Alkohols von 90 Proc., zeigt $\alpha_D^{20} = -9,5°$,

reducirt erst nach dem Kochen mit Säuren, verbindet sich nicht mit Platinchlorid, und wird durch salpetrige Säure nicht verändert.

## C. Die inactive Arabinose (i-Arabinose).

Löst man gleiche Gewichtstheile von l- und d-Arabinose in Wasser, so verschwindet die Birotation der ersteren bald, und die Flüssigkeit enthält nun i-Arabinose, eine racemische Verbindung der beiden Bestandtheile. Die i-Arabinose bildet harte Massen mikroskopischer Krystalle, deren Formen anscheinend mit denen der d-Arabinose übereinstimmen, ist optisch inactiv, und liefert mit Phenylhydrazin das i-Arabinosazon, das bei 163° schmilzt (WOHL, B. 26, 742).

Durch Oxydation des Adonits (s. unten) mit Bromwasser erhielt FISCHER eine Zuckerart, deren Osazon identisch mit dem i-Arabinosazon ist (B. 26, 633; 27, 2491); nach einstündigem Erwärmen der Lösung der Componenten am Wasserbade scheidet es sich während des Erkaltens als schweres, bald erstarrendes Oel ab, und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, rein gelben Nadeln der Formel $C_5H_8O_3(N_2H.C_6H_5)_2$, die bei 166 bis 167° unter Zersetzung und Gasentwickelung schmelzen.

## D. Die Xylose (Holzzucker).

### 1. Vorkommen, Darstellung, Formel.

Vorkommen. Xylose als solche ist bisher in der Natur nicht angetroffen, sondern ausschliesslich durch Hydrolyse pflanzlicher, meist gummiartiger Substanzen dargestellt worden, wobei sie entweder allein, oder zugleich mit Arabinose und anderen Zuckerarten, bald in vorherrschender Menge, bald bloss als Nebenbestandtheil auftritt.

Ihre wichtigste Muttersubstanz ist das sogenannte Holzgummi oder Xylan, das zuerst POUMARÈDE u. FIGUIER (C. r. 23, 918; 25, 17), und später THOMSEN (J. pr. II, 19, 146; B. 12, 2168) in gewissen Hölzern auffanden. Namentlich reich daran ist das Holz der Buche, besonders der Rothbuche (KOCH, B. 20, R. 145; HARTIG und WEBER, Centr. 89b., 370; WHEELER und TOLLENS, B. 22, 1046; Z. 39, 848 und 863; COUNCLER, Chz. 16, 1720; WINTERSTEIN, H. 17, 387), sowie das Holz verwandter Laubbäume (KOCH, Chz. 10,

R. 264; WENDE, L. V. 39, 461); aber auch in Nadelhölzern ist es vorhanden, z. B. in geringer Menge im Tannenholz (TOLLENS, A. 254, 323; SCHULZE, B. 24, 2277; WHEELER und TOLLENS a. a. O.), in grösserer im Jungholz von Pinus (WIELER, L. V. 32, 317). Aus letzterem Umstande wäre vielleicht der von WILEY (Am. 13, 24) beobachtete Xylangehalt des in Pinuswäldern gesammelten Bienenhonigs erklärbar.

Viel Xylan, und zwar allein solches, enthält auch das Kirschholz, was insofern bemerkenswerth ist, als das Kirschgummi bei der Hydrolyse keine Xylose, sondern allein Arabinose liefert (ALLEN und TOLLENS, A. 260, 289 und Z. 40, 1025; B. 23, 137 und Z. 41, 320). Verschiedene Bastgewebe, z. B. das der Linde, sowie Fruchtschalen, z. B. die der Nüsse, sind ebenfalls xylanhaltig (KOCH, Russ. pharm. Z. 25, 619).

Erhebliche Mengen Xylan finden sich im Haferstroh (WHEELER und TOLLENS, A. 254, 333; ALLEN und TOLLENS a. a. O.; HÉBERT, C. r. 110, 969; BERTRAND, Bl. III, 5, 554), geringere im Weizen-, und noch kleinere im Roggenstroh (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 40; Z. 40, 877; SCHULZE, B. 24, 2277). Die Cellulose der Erbsenschalen ergiebt viel, die der Lupinen und des Rothklees etwas, die der Baumwolle nur sehr wenig Xylan (SCHULZE, B. 24, 2277; VOSWINKEL und LINK, B. 24, 2285). Sehr reich an letzterem sind die Maiskolben (STONE und LOTZ, Am. 13, 348) und die Maiskleie (SCHULZE, H. 19, 38), sowie die Biertreber (TOLLENS und STONE, Z. 38, 1135; WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848; SCHULZE und TOLLENS, L. V. 40, 367; A. 271, 55 und Z. 40, 830). Geringeren Gehalt an Xylan besitzen die Jutefasern (WHEELER und TOLLENS, B. 22, 1046; Z. 39, 848 und 863; TOLLENS und STONE, B. 21, 2150), die als „Luffa“ bekannten isolirten Gefässbündel der zu den Cucurbitaceen gehörigen Luffa cylindrica (ALLEN und TOLLENS a. a. O.; SCHULZE und TOLLENS, L. V. 40, 367; A. 271, 55), die Zellgewebe vieler Pilze, z. B. der Gattungen Boletus, Clavaria, Cantharellus, Psaliota, Hydnum (VOSWINKEL, Chz. 15, R. 246), sowie manche Pflanzenschleime, z. B. die der Flohsamen (BAUER, A. 248, 140; N. Z. 21, 250), und die der Quitten (TOLLENS und GANS, Z. 38, 1148; SCHULZE und TOLLENS a. a. O.). Etwas Xylan enthalten auch das Pektin der Aepfel (BAUER, L. V. 43, 191), die verholzten Zellgewebe der Rübe (TOLLENS und FLINT, B. 25, 2912), die pflanzlichen Amyloide (WINTERSTEIN, B. 25, 1237), die amylanartigen Stoffe der Getreidekörner (LINTNER, Z. ang. 1890, 519), und die von CROSS

und Bevan (N. 65, 77) als Bestandtheile gewisser Pflanzenfasern, z. B. der Jute, vermutheten Pentacellulosen.

Ein Glykoxylan findet sich in den Biertrebern (Schulze und Tollens a. a. O.), ein Galaktoxylan im Gerstengummi (Lintner und Düll, Z. ang. 1891, 538), ein Araboxylan in der Weizen- und Roggenkleie (Steiger und Schulze, B. 23, 3110; Schulze, H. 16, 386). Verschieden von diesem, mittelst heisser, verdünnter Säuren leicht in Lösung zu bringenden Xylan sind die Xylane gewisser Hemicellulosen, welche sich gegen Säuren sehr resistent zeigen, und erst beim Lösen in fünfprocentiger Natronlauge in eine durch Säuren leicht hydrolysirbare Modification übergehen; sie bedürfen noch näherer Erforschung (Schulze, H. 16, 386).

Reichliche Mengen Xylan lassen sich endlich in manchen Holzsulfitlaugen und Sulfitcellulosen, sowie in den Laugen der Strohpapierfabrikation nachweisen, was angesichts des Xylangehaltes der Rohhölzer und des Strohes leicht verständlich ist (Tollens und Lindsay, B. 23, 2990 und Z. ang. 1892, 154; Stone und Test, Am. 15, 195).

Quantitativ ist das Xylan in ziemlich vielen Pflanzenstoffen bestimmt worden, doch liegen meist nur vereinzelte Werthe vor, und nicht genaue Durchschnittszahlen; es fanden z. B. Thomsen im Tannenholz 0,5 bis 0,8 Proc., im Laubholz 8. bis 26 Proc., Hartig und Weber im Buchenholz 25 Proc., Hébert, sowie Allen und Tollens im Haferstroh 16,2 bis 20 Proc., Wieler im Jungholz von Pinus 15 Proc., Alenn und Tollens in Kirschholzspänen 12,4 Proc., in Luffa 5,7 Proc. u. s. f.; einige dieser Ziffern beziehen sich indessen nur auf Holzgummi, und sogar auf nicht völlig gereinigtes. Richtigere Angaben machten Günther, Chalmot und Tollens (B. 24, 3853), welche an Pentosen bezw. Pentosanen fanden: im Tannenholz 7,9 bis 13,2 bezw. 7,0 bis 11,6 Proc., im Buchenholz 19,7 bis 23,8, bezw. 17,3 bis 20,0 Proc., im Weizenstroh 25,8 bis 27,7 bezw. 22,7 bis 24,4 Proc., in Biertrebern 22,4 bezw. 19,7 Proc. Die zuverlässigsten, nach der besten Methode bestimmten Zahlen sind jedoch die von Tollens und Flint (B. 25, 2916; Z. 44, 434); hiernach enthalten in der Trockensubstanz an Pentosen bezw. Pentosanen: das Tannenholz 9,32 bezw. 8,20 Proc., das Fichtenholz 9,35 bezw. 8,23, das Eichenholz 20,01 bezw. 17,61, das Birkenholz 25,62 bezw. 22,55, das Buchenholz 35,08 bezw. 30,87 Proc.; das Roggenstroh 25,24 bezw. 22,21, das Gerstenstroh 24,87 bezw. 21,89, das Haferstroh 25,24 bezw. 22,21, das Weizenstroh 24,89 bezw. 21,90 Proc., die Bier-

treber 30,68 bezw. 27,0 Proc., die Maiskolben 35,16 bezw. 30,94 Proc., die Maiskleie 43,37, bezw. 38,17, die Jutefasern 15,15 bezw. 13,33, und Holzgummi verschiedener Herkunft und Darstellung 63,73, 74,27, 89,83, 92,07 bezw. 56,08, 65,36, 79,06, 81,02 Proc. In 21 japanesischen Hölzern der verschiedensten Herkunft fand OKUMURA (Centr. 94 b., 1048) sehr wechselnde, zwischen 1,74 und 19,72 Proc. der Trockensubstanz schwankende Mengen Xylan.

Zur Gewinnung reinen Xylans kann man sich der Alkalien oder der Kalkmilch bedienen. Nach der von WHEELER und TOLLENS verbesserten Vorschrift KOCH's, reinigt man zunächst 300 g fein geraspelte und gesiebte Buchenholzspäne, indem man sie zwei- bis dreimal mit je zwei Litern ein- bis zweiprocentigen Ammoniaks unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen lässt; sodann übergiesst man mit zwei Litern vier- bis fünfprocentiger Natronlauge, rührt von Zeit zu Zeit um, presst nach 48 Stunden ab, versetzt das Filtrat mit 1 Vol. Alkohol von 96 Proc., rührt den Niederschlag (der vermuthlich aus einem Natrium-Gummat besteht) mit salzsäurehaltigem Alkohol an, wäscht ihn mit Alkohol vollkommen aus, digerirt ihn mit Aether, und trocknet zuletzt über Schwefelsäure (Z. 39, 848). Nach STONE und TEST (Am. 15, 195) dampft man die Lauge der Strohpapierfabrikation (spec. Gew. etwa 1,215) auf ihr halbes Volum ein, säuert mit Salzsäure an, fällt mit 1,5 bis 2 Vol. Alkohol von 95 Proc., und reinigt den abgepressten Niederschlag durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Auch aus Biertrebern, die mittelst Ammoniak vorgereinigt sind, kann man Xylan ausziehen, und auf die eingangs beschriebene Weise weiter reinigen; man benutzt hierzu entweder siedende Kalkmilch (TOLLENS und STONE, Z. 38, 1135), oder besser fünfprocentige Natronlauge (SCHULZE und TOLLENS, L. V. 40, 367), und bringt so das Xylan, welches ursprünglich wohl in einer unlöslichen Modification vorhanden ist, in Lösung. Doch kommt keineswegs stets reines Xylan als solches in Frage; die verholzten Fasern der Biertreber z. B. enthalten, neben Lignin, jedenfalls Gummi und eine Cellulose gemengter Natur, innerhalb welcher Xylose-, Arabinose- und vielleicht auch Glykose-liefernde Gruppen in enger Verbindung stehen. Hydrolysirt man Biertreber direct mit Säure (wobei jedoch Vorsicht geboten ist, da sonst ein grosser Theil der Pentosen zersetzt wird, obwohl dieselben, wenn erst fertig gebildet, ziemlich widerstandsfähig gegen Säuren sind), so erhält man viel Xylose neben

etwas Arabinose, aus dem Rückstande extrahirt verdünnte Natronlauge noch Xylan und etwas Cellulosegummi, und es verbleibt ein in Kupferoxydammoniak fast ganz löslicher Rest, welcher Cellulose und Spuren Pentosane enthält (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 55; Z. 41, 830).

Das völlig reine Xylan, $C_5H_8O_4$, bildet ein weisses, poröses, nicht hygroskopisches, beim Befeuchten klebrig werdendes Pulver, das sich in Alkohol gar nicht, und in kaltem Wasser nur wenig, zu einer opalisirenden Flüssigkeit löst; mit heissem Wasser giebt es eine klare Lösung, welche in verdünntem Zustande schon durch Spuren Salzsäure, Kochsalz, Chlorcalcium, Barythydrat u. s. f., nicht aber durch Alkohol gefällt wird. Es löst sich in Kupferoxydammoniak und scheidet sich aus der neutralisirten Flüssigkeit erst auf Alkoholzusatz wieder ab; in kaltem, verdünntem Ammoniak ist es unlöslich, in heissem und stärkerem ziemlich leicht löslich (HOFFMEISTER, L. V. 39, 461); auch löst es sich in Natronlauge, wobei eine Verbindung $5\,C_5H_8O_4 + NaOH$ entstehen soll, die leicht durch Alkohol, schwieriger durch Säuren gefällt wird (KOCH, a. a. O.). Durch Bleiessig wird das Xylan aus allen seinen Lösungen in Form einer unlöslichen Bleiverbindung niedergeschlagen; ebenso wird es nach SALKOWSKI (B. 27, 502) durch FEHLING'sche Lösung in Gestalt einer Kupferverbindung ausgefällt — eine Reaction, die zu seiner Erkennung und Isolirung dienen kann. In alkalischer Lösung zeigt es starke Linksdrehung; für 1 bezw. 4 Mol. Xylan + 1 Mol. NaOH fand KOCH $\alpha_D = -92{,}73$ bezw. $-96{,}55$; THOMSEN (B. 13, 2168) giebt $\alpha_D = -84^0$ an, ALLEN und TOLLENS für Xylan aus Stroh $-84{,}1^0$, während für solches aus Luffa nur $\alpha_D = -69{,}23^0$, und für solches anderer Herkunft $-69{,}62$ bis $-70{,}11^0$ beobachtet wurde (WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848). Vermuthlich gelten diese Werthe nicht alle für reines Xylan, sondern betreffen zum Theil bloss xylanhaltige Gummistoffe, wie solche aus einigen Rohmaterialien nachgewiesenermaassen isolirt worden sind; das Gummi der Biertreber z. B., das TOLLENS und STONE (Z. 38, 1135) als rein weisse, luftbeständige Masse erhielten, zeigte bloss $\alpha_D = -12{,}25^0$ und gab, hydrolysirt, Xylose, Arabinose, und noch einen anderen Zucker; auch liefert es, wenn mit Natronlauge gewonnen, viel Xylose und wenig Arabinose, wenn aber durch Kalkmilch extrahirt, weniger Xylose und mehr Arabinose (SCHULZE und TOLLENS, a. a. O.). Die Lupinenschalen enthalten ein mittelst verdünnter Säuren nicht ausziehbares Xylan, das man aber, ob-

wohl nur langsam und unvollständig, mittelst fünfprocentiger Natronlauge als feste, gelbliche Masse erhalten kann (SCHULZE, B. 24, 2277); im Buchenholz ist das Xylan nach WINTERSTEIN (H. 17, 381) in zwei Modificationen vorhanden, von denen nur eine durch Kochen mit Schwefelsäure oder durch andauernde Behandlung mit Salpetersäure und Kaliumchlorat zerstört wird; BENEDICT und BAMBERGER untersuchten ein Holzgummi, das, vermuthlich in Folge eines Gehaltes an ligninartiger Substanz, die Methylzahl 13,2 ergab (M. 11, 267), u. s. f.

Ausser den weiter oben erwähnten Verbindungen des Xylans mit Blei, Kupfer u. s. f. sind noch einige von BADER (Chz. 19, 55) untersuchte bekannt: Ein Gemenge von Xylan-Mononitrat und -Dinitrat entsteht als amorphe, ocker- bis dunkelbraune, beim Erhitzen verpuffende, in Alkohol leicht, in heissem Aether wenig lösliche Masse, wenn man Xylan allmälig und unter Umschütteln in überschüssige, concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1,525) einträgt, und die klare Lösung in viel kaltes Wasser giesst; als Nebenproducte treten hierbei stickstoffhaltige, saure, zersetzliche Oele auf, während Oxalsäure, die sich beim Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure reichlich abscheidet, gänzlich fehlt. Ein Xylan-Monacetat, $C_5H_7O_{11}(C_2H_3O)$, bildet sich beim schwachen Erwärmen von Xylan mit überschüssigem Chloracetyl am Wasserbade; kühlt man ab, verdünnt mit Eisessig, fällt mit absolutem Alkohol, filtrirt die mehrmals mit Alkohol ausgekochte Masse, wäscht sie mit Aether, und trocknet sie im Vacuum, so verbleibt das Monacetat als amorphes, gelbbraunes, nur in siedendem Eisessig etwas lösliches Pulver. Erhitzt man es mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid 6 Stunden im Einschlussrohre auf 140 bis 150°, versetzt nach dem Erkalten mit etwas Eisessig und mit absolutem Alkohol, kocht mit Alkohol und Aether aus, und trocknet über Schwefelsäure, so erhält man Xylandiacetat, $C_6H_6(C_2H_3O)_2O_4$, als braunes amorphes Pulver. Ein höheres Acetat ist nicht gewinnbar, was für

$$\overset{\phantom{O}}{CH_2}\overset{O}{\frown}CH.(CHOH)_2.COH \quad \text{oder} \quad \underbrace{CH_2.(CHOH)_2.CH}_{O}\overset{O}{\frown}CH$$

als Constitutionsformeln des Xylans spricht. Beim Schütteln einer alkalischen Xylanlösung mit überschüssigem Benzoylchlorid scheiden sich Flocken des Xylan-Monobenzoates, $C_5H_7(C_7H_5O)O_{11}$, ab, welches, in der nämlichen Weise wie die Acetate gereinigt,

ein bräunliches, krümeliges, in heissem Eisessig etwas lösliches Pulver darstellt; in ein Dibenzoat konnte es bisher nicht übergeführt werden.

Das Xylan ist der Methangährung fähig, und liefert dabei Kohlensäure, Essigsäure und Sumpfgas (HOPPE-SEYLER, H. 11, 561; 13, 66). Seiner Natur als Pentosan gemäss giebt es beim Digeriren mit Säuren Furfurol, und zeigt die charakteristischen Färbungen, z. B. mit Phloroglucin und Salzsäure. Durch Hydrolyse wird es in Xylose übergeführt.

Darstellung. KOCH, welcher die Xylose zuerst darstellte, gewann sie, indem er 1 Thl. Holzgummi mit 5 Thln. zweiprocentiger Schwefelsäure sechs Stunden am Rückflusskühler erhitzte. Zweckmässiger ist es, nach WHEELER und TOLLENS (Z. 39, 848), 50 g Buchenholzxylan mit 20 g concentrirter Schwefelsäure und 400 g Wasser 11 bis 12 Stunden am Wasserbade zu kochen, mit Calciumcarbonat zu neutralisiren, das Filtrat zum Syrup einzudicken, diesen in wenig starkem Alkohol zu lösen, die concentrirte Lösung mit absolutem Alkohol zu erwärmen, das Filtrat abermals einzudicken, und die anschiessenden Krystalle aus Wasser und Alkohol umzukrystallisiren. Die Anwendung der Schwefelsäure bringt, wie COUNCLER (Chz. 16, 1720) fand, den Uebelstand mit sich, dass diese Säure aus Holzgummi (nicht aber aus reinem Xylan), auch viel dextrinähnliche, in kaltem Wasser leicht lösliche Stoffe abspaltet; Oxalsäure verhält sich ebenso, nicht aber Salzsäure, und diese ist daher zur Verzuckerung ganz besonders geeignet. Man kocht 10 g rohes, lufttrockenes Holzgummi mit 500 ccm Wasser und 50 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 zwei Stunden am Wasserbade, filtrirt nach dem Erkalten von der ausgeschiedenen Humussubstanz ab, neutralisirt mit Bleicarbonat, concentrirt das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation des Chlorbleies, lässt erkalten, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser nach, setzt 1 Vol. absoluten Alkohol zu, filtrirt von dem sich (als in starkem Alkohol unlöslich) ausscheidenden Chlorblei ab, kocht dieses mit absolutem Alkohol aus, und bringt die Lösung sammt dem Hauptfiltrate zur Krystallisation. Man erhält so, aus dem leicht zugänglichen Rohmaterial, auf den ersten Wurf bis 62 Proc., und selbst mehr, an reiner Xylose. Nach WINTERSTEIN (L. V. 41, 375) gewinnt man das Maximum an Xylose, fast 78 Proc. der theoretischen Ausbeute, wenn man 1 Thl. Holzgummi eine Stunde mit zweiprocentiger Salzsäure kocht.

Die vorherige Abscheidung des Xylans ist jedoch behufs Darstellung von Xylose keineswegs nöthig, vielmehr lässt sich letztere auch durch directe Hydrolyse geeigneter Rohstoffe leicht, und häufig in sehr reinem Zustande gewinnen; SCHULZE und TOLLENS erhielten sie so aus Biertrebern, aus Quittenschleim, und aus Luffa, WHEELER und TOLLENS aus Jutefaser, BAUER aus dem Schleim der Flohsamen (Psyllium gallicum), STONE und LOTZ aus Maiskolben, welche besonders rasch eine gute und reichliche Ausbeute ergeben. BERTRAND fand im Weizenstrohhäcksel ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial (Bl. III, 5, 545), und zwar verfährt man nach seiner, von SCHULZE und TOLLENS verbesserten Vorschrift, wie folgt: Man digerirt 5 kg Häcksel 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniakwasser von 2 Proc., presst ab, hydrolysirt den Rückstand unter häufigem Umrühren und unter Wasserersatz sechs Stunden lang mit 55 Litern kochender zweiprocentiger Schwefelsäure, filtrirt die abgepresste und mit reinem Calciumcarbonat neutralisirte Lösung, dickt sie im Vacuum auf $^1/_4$ ihres Volums, und sodann am Wasserbade zum Syrup ein, befreit diesen, durch wiederholte Reinigung mit Alkohol, von Gyps, Gummi, und dergl., und lässt krystallisiren. Den gewonnenen Zucker schmilzt man mit etwas Wasser, setzt 2 Vol. Alkohol von 93 Proc. zu, erwärmt mit etwas reiner Knochenkohle, filtrirt im Warmwassertrichter, wäscht die Krystalle mit Alkohol und Aether, und krystallisirt sie, falls nöthig, um (A. 271, 40; Z. 41, 905). Vermuthlich würde die Anwendung von Salzsäure statt Schwefelsäure auch hier zu empfehlen sein, und sogleich ein reineres Product liefern. Man erhält nach obiger Vorschrift wenigstens 250 g, d. i. 5 Proc. reine Xylose.

Formel. KOCH gab der Xylose die Formel $C_6H_{12}O_6$ und reihte sie der Gruppe des Traubenzuckers an; die richtige Zusammensetzung $C_5H_{10}O_5$ und die Zugehörigkeit zu den Pentaglykosen erkannte erst TOLLENS (B. 21, 3508). Die Formel $C_5H_{10}O_5$ stellt auch die Moleculargrösse dar (TOLLENS; WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848; HÉBERT, C. r. 110, 969). Die Constitution der Xylose ist, nach FISCHER und STAHEL (B. 24, 528), COH.CHOH.CHOH.CHOH.$CH_2OH$, ihre Configuration, nach FISCHER (B. 24, 2683):

```
        COH
        |
    H—C—OH
        |
   HO—C—H
        |
    H—C—OH
        |
        CH2OH
```

## 2. Physikalische Eigenschaften.

Die Xylose krystallisirt in schönen weissen Nadeln, oder in Drusen sternförmig geordneter, farbloser, langer, zugespitzter, monokliner Prismen; dieselben sind doppelbrechend, zeigen stark spiegelnde Flächen, und besitzen das Axenverhältniss $a : b : c = 1{,}6696 : 1 : 1{,}9896$. Sie sind sehr süss, lösen sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, nicht in kaltem, absolutem Alkohol und in Aether, und schmelzen nach Bauer bei 135 bis 140°, nach Bertrand bei 141°, nach Wheeler und Tollens bei 144°, nach Koch bei 145°, nach Tollens (Z. 41, 905) bei 150 bis 153°, und nach Hébert bei 154°.

Die Verbrennungswärme beträgt, nach Stohmann und Langbein (J. pr. II, 45, 305), bei constantem Volum 3746,0 cal. für 1 g und 561,9 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Druck 561,9 Cal. für 1 g-Mol.; die Bildungswärme ist 253,1 Cal. Berthelot und Matignon (C. r. 111, 11) geben die Werthe 3739,9 cal., 560,7 Cal. 560,7 Cal., 254,3 Cal. für diese Grössen an.

Als constantes Drehungsvermögen der wässerigen Lösung fanden Bauer, bei $t = 4°$, $\alpha_D = +15{,}94°$, Stone (B. 23, 3796) $+18{,}41°$, Wheeler und Tollens $+18{,}50°$, Hébert $+18{,}63°$, Schulze (B. 24, 2277) $+18{,}9°$, Stone und Lotz $+19{,}4$ bis $19{,}7°$, Allen und Tollens $+19{,}51°$, Bauer, bei $t = 14°$, $\alpha_D = +21°$, und Tollens und Stone $+24{,}42°$. Eingehende Untersuchungen stellten erst Tollens und Schulze an (a. a. O.; L. V. 40, 367): Hiernach wächst das Drehungsvermögen mit steigender Concentration, und zwar von $\alpha_D = +18{,}425$ bei $c = 9$, bis $\alpha_D = +23{,}702°$ bei $c = 61{,}7$. Für $p < 34{,}3$ Proc. gilt die Formel $\alpha_D = 18{,}095 + 0{,}06986\,p$, für $p > 34{,}3$ Proc. die Formel $\alpha_D = 23{,}089 - 0{,}1827\,p + 0{,}00312\,p^2$; für die zehnprocentige Lösung beträgt daher $\alpha_D^{20} = +18{,}974°$, für die trocken gedachte Xylose (die hypothetische 100procentige Lösung) etwa $+36{,}02°$. Die Temperatur beginnt erst bei 20° C. von Einfluss zu werden; man findet

z. B. bei 15° + 18,898, bei 20° + 18,909, bei 25° aber schon + 19,248, und bei 35° + 19,628.

In frisch bereiteter kalter Lösung zeigt auch die Xylose Multirotation, wie schon KOCH wahrnahm, und zwar die höchste bisher bekannte; in zehnprocentiger Lösung beobachtete er $\alpha_D = + 38,8^0$, BAUER + 57,0° WHEELER, und TOLLENS, 5 Minuten nach dem Auflösen, + 85,68°. Die Drehung einer Lösung von 2,2139 g Xylose zu 20 ccm betrug, 4 Minuten nach dem Auflösen, $\alpha_D = + 78,61^0$, nach 10 Minuten + 62,99°, nach 30 Minuten + 34,70°, nach 1 Stunde + 23,29°, nach 2 Stunden + 19,54°, nach $2^1/_2$ Stunden constant + 19,22° (PARCUS und TOLLENS, A. 257, 175; Z. 40, 841); für den Anfangszustand berechnet sich hieraus etwa + 100°, nach HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 939) + 91° bis + 97,86°. STONE und TEST (Am. 15, 195) beobachteten 5 Minuten nach dem Auflösen $\alpha_D = + 71,65^0$, nach 65 Minuten + 27,76°, nach 2 Stunden + 21,22°, nach 3 Stunden + 18,95°, und erst nach 9 Stunden + 18,4°.

Beim Lösen in Ammoniakwasser von 0,1 Proc. verschwindet auch die Multirotation der Xylose (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 219): 3,02 g Xylose, in 30 ccm Wasser gelöst, zeigten nach neun Minuten $\alpha_D = + 67,44^0$, nach 20 Stunden + 18,82°, während die Lösung in 30 ccm Ammoniakwasser von 0,1 Proc. schon nach 5 Minuten + 18,88° ergab. Löst man Xylose von $\alpha_D = + 18,7^0$ in starkem Ammoniak (spec. Gew. 0,924), so findet man nach 10 Minuten + 14,82°, nach einem Tage + 10,98°, nach zwei Tagen + 5,67°, und nach drei Tagen ist sogar Linksdrehung, $\alpha_D = -5,85^0$, vorhanden; wie schon die Gelbfärbung beweist, findet offenbar tiefere Zersetzung statt, deren Verlauf aber noch ununtersucht ist (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 219; Z. 42, 750).

### 3. Verhalten gegen Reagentien.

Wasserstoff. Durch Reduction der Xylose mittelst Natriumamalgam erhielten FISCHER und STAHEL (B. 24, 538), sowie BERTRAND (Bl. III, 5, 554 und 740) den zugehörigen Alkohol $C_5H_{12}O_5$, den Xylit.

Zur Darstellung desselben löst man nach FISCHER (B. 27, 2487) am besten 20 g Xylose in 200 g Wasser, kühlt auf 10° ab, säuert schwach mit Schwefelsäure an, schüttelt stark und andauernd mit 100 g $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam, wiederholt diese Operation noch zweimal, wobei man stets schwach saure Reaction

erhält und mit Eiswasser kühlt, und versetzt dann in schwach alkalischer Lösung nochmals mit 100 g Amalgam; nach ungefähr drei Stunden, wenn 1 ccm Flüssigkeit nur mehr etwa 0,1 ccm FEHLING'sche Lösung reducirt, neutralisirt man mit Schwefelsäure, concentrirt, bis das Natriumsulfat auskrystallisirt, zieht mit 5 Vol. absoluten Alkohols aus, verdampft das Filtrat, erschöpft den Rückstand wieder mit heissem, absolutem Alkohol, und verdampft nochmals. Der Xylit hinterbleibt dann als farbloser Syrup, der bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor Aethylpropyljodid, $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH_3$, liefert, entsprechend der Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.CH_2OH$; entgegen BERTRAND's Angabe ist der Xylit nicht schwach rechtsdrehend, sondern sowohl für sich, als auch bei Zusatz von Borax optisch inactiv (FISCHER, B. 24, 528 und 1839). Als fünfwerthiger Alkohol giebt der Xylit ein Pentacetat, $C_5H_7(C_2H_3O)_5$, sowie ein Pentanitrat, $C_5H_7(NO_3)_5$, eine farblose, dicke, in Wasser unlösliche, stark explosive Flüssigkeit; mit Benzaldehyd verbindet er sich zu einem schwer löslichen, krystallinischen Dibenzacetal $C_5H_8O_5(C_6H_5.CH)_2$.

Halogene. Durch Brom wird Xylose zu Xylonsäure, $C_5H_{10}O_6$, oxydirt, welche bisher nicht krystallisirt erhalten wurde, und im freien Zustande anfangs Linksdrehung, sehr bald aber Rechtsdrehung, $\alpha_D = +17,48^\circ$, zeigt (ALLEN und TOLLENS, A. 260, 306). Das Kalksalz $(C_5H_9O_6)_2.Ca$, sowie das Silber- und Zinksalz krystallisiren nicht; das Strontiansalz, $(C_5H_9O_6)_2.Sr + 8^1/_2 H_2O$, bildet weisse Platten, die an der Luft unter Abgabe von $2^1/_2$ Mol. Wasser verwittern, und ist rechtsdrehend (für $c = 4,3$ $\alpha_D = +12^\circ 14'$). Das Cadmiumsalz, $(C_5H_9O_6)_2.Cd$, erhielt BERTRAND durch Sättigen der freien Säure mit Cadmiumcarbonat und Zusatz von Alkohol in prismatischen Nadeln, und stellte krystallisirte, in Alkohol unlösliche Doppelsalze desselben mit Chlor- und Bromcadmium dar, z. B. $(C_5H_9O_6)_2 . Cd + CdBr_2 + 2H_2O$.

Erhitzt man Xylonsäure mit Pyridin oder Chinolin auf 130 bis 135°, so geht sie, nach FISCHER, theilweise in eine stereoisomere Säure über, die indess noch nicht näher untersucht ist.

Salpetersäure. Bei der Oxydation der Xylose mit Salpetersäure entsteht weder Zucker- noch Schleimsäure, sondern eine eigenthümliche Trioxyglutarsäure und etwas Trioxybuttersäure (TOLLENS, A. 254, 318; Z. 39, 848; ALLEN u. TOLLENS, A. 260, 306). Die freie Xylo-Trioxyglutarsäure gewinnt man am besten,

indem man Xylose gemäss KILIANI's Vorschrift (B. 21, 3006) mit Salpetersäure oxydirt, das zunächst gewonnene Kalksalz mit Oxalsäure zerlegt, das mit reiner Knochenkohle entfärbte Filtrat im Vacuum zum Syrup eindickt, und diesen in viel heissem Aceton auflöst (FISCHER, B. 24, 1842; FISCHER und PILOTY, B. 24, 4214). Beim Erkalten erhält man die Säure $C_5H_8O_7$ in farblosen Tafeln vom Schmelzp. 152°, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht, in heissem Aceton ziemlich leicht, in Aether und Chloroform aber nur wenig löslich sind. Diese Xylo-Trioxyglutarsäure, welche von den Isomeren aus Arabinose und Ribose ganz verschieden ist, besitzt kein Drehungsvermögen, reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, wohl aber heisse ammoniakalische Silberlösung (unter Bildung eines Silberspiegels), zeigt keine Neigung zur Laktonbildung, geht bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor in normale Glutarsäure über, und hat nach FISCHER (B. 24, 2683) die Constitution COOH . $(CHOH)_3$ . COOH und die Configuration

```
      COOH
       |
   H—C—OH
       |
  HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
      COOH.
```

Ihre Verbrennungswärme beträgt für 1 g-Mol. bei constantem Druck 389,5 Cal., bei constantem Volum 388,7 Cal., und die Bildungswärme 358,2 Cal. (FOGH, C. r. 114, 920).

Das Salz $C_5H_6K_2O_7 + 2H_2O$ krystallisirt leicht und rasch in sechsseitigen Tafeln und Prismen, und verliert das Krystallwasser bei 130°. Das Kalksalz ist, wenn roh, in viel siedendem Wasser löslich, dagegen in reiner krystallisirter Form in Wasser fast unlöslich. Beim halbstündigen Erwärmen der Säure mit Phenylhydrazin am Wasserbade, entsteht das neutrale Hydrazid; es bildet farblose Blättchen, ist in heissem Wasser und Alkohol wenig löslich, sintert bei 175°, und schmilzt, rasch erhitzt, bei 210° unter starker Gasentwickelung.

Trägt man Xylose (2 g) allmälig und unter Umschütteln in concentrirte Salpetersäure (25 ccm) vom spec. Gew. 1,48 ein, erwärmt die klare Lösung einige Minuten am Wasserbade, rührt sie nach dem Abkühlen in kaltes Wasser ein, und verdunstet

über Aetzkalk und Schwefelsäure, so krystallisirt anscheinend ein Anhydrid oder Lakton der Xylo-Trioxyglutarsäure (BADER, Chz. 19, 55); es ist eine weisse, blätterige, stark saure, sehr hygroskopische Masse, löst sich in Wasser unter Zischen, zerfliesst in Berührung mit Alkohol, und ist in heissem Aether unlöslich.

Schwefelsäure, Salzsäure u. s. f. Gegen verdünnte, vier- bis zehnprocentige Schwefelsäure ist Xylose ziemlich widerstandsfähig, so dass sich z. B. nach 32stündigem Kochen noch 73,8 Proc. des Zuckers unzersetzt vorfinden (SCHULZE und TOLLENS, a. a. O.). Im Uebrigen verhält sie sich vollständig wie Arabinose, namentlich liefert die Destillation mit Salzsäure keine Lävulinsäure, sondern viel Furfurol, Humusstoffe und Ameisensäure.

### 4. Gährung.

Der alkoholischen Gährung ist die Xylose, wie schon KOCH fand, völlig unfähig; ob sie, wie Arabinose, durch Bacillus aethaceticus vergohren werden kann, ist noch nicht untersucht.

### 5. Die Verbindungen der Xylose.

Methyl- und Aethyl-Xylosid, die den betreffenden Verbindungen der Arabinose analog sind, erwähnt FISCHER, ohne sie jedoch näher zu beschreiben (N. Z. 31, 67).

Xylose-Aethylmercaptal und -Amylmercaptal erhielt FISCHER (B. 27, 678) als zähe gelbliche Oele.

Methylverbindung. Als methylirte homologe Xylose ist vielleicht die Fukose anzusehen, welche weiter unten beschrieben werden soll.

Tetracetyl-Xylose, $C_5H_6(C_2H_3O)_4O_5$, erhielten STONE (Am. 15, 653) und BADER (Chz. 19, 55) durch anhaltendes Erhitzen von 3 g Xylose mit 21 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat auf 105°, oder durch dreistündiges Erhitzen im Einschlussrohre auf 140°; sie bildet weisse, glänzende, sehr bittere Nadeln vom Schmelzp. 124,5 bis 126°, ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich löslich in warmem Weingeist, heissem Alkohol, Chloroform, und Aether, zeigt in alkoholischer Lösung Linksdrehung $\alpha_D = -25{,}43°$ ohne Birotation, und reducirt FEHLING'sche Lösung nur bei anhaltendem Kochen. Als Nebenproducte entstehen zuweilen, unter nicht näher bekannten Umständen, ein in Aether lösliches, intensiv nach Terpentinöl riechendes Oel $C_{10}H_{16}$, und ein colophoniumähnliches Harz, das

die Zusammensetzung des Xylandiacetates hat, aber nicht mit ihm identisch ist (BADER, a. a. O.).

Benzoyl-Xylose. Beim Benzoyliren von Xylose erhielt STONE (a. a. O.) eine krystallisirte, geruch- und geschmacklose, bei 165 bis 166° schmelzende Substanz, anscheinend nicht einheitlicher Natur.

Xylose-Resorcin gleicht in jeder Hinsicht der Arabinoseverbindung (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1359).

Xylose-Phloroglucin. Diese Verbindung entsteht nach COUNCLER (Chz. 18, 1617) gemäss der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + C_6H_6O_3 = 2H_2O + C_{11}H_{12}O_6$, wenn man in eine gut gekühlte Lösung von 5 g Xylose in 30 ccm Wasser, der man 5,4 g reines fein gepulvertes Phloroglucin zugesetzt hat, unter Umrühren Salzsäuregas einleitet, bis fast alles gelöst ist, hierauf in ein Liter Alkohol von 98 bis 99 Proc. eingiesst, unter öfterem Umschütteln 12 Stunden stehen lässt, den abfiltrirten Niederschlag mit absolutem Alkohol auswäscht, verreibt, und anrührt, und ihn schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Der Körper bildet eine amorphe, gelbliche, pulverisirbare, im Sonnenlichte unbeständige Masse, zersetzt sich ohne zu schmelzen bei etwa 180°, löst sich nur wenig in Wasser und Alkohol, und wird in diesen Lösungen durch Alkalien geröthet, durch Säuren wieder gelblich gefärbt. Kocht man die wässerige Lösung mit 1 Vol. concentrirter Salzsäure auf, so nimmt sie die von TOLLENS (A. 260, 304) beschriebene, für die Pentosen charakteristische kirschrothe Farbe an, und zeigt auch das entsprechende Absorptionsspectrum; anscheinend entsteht hierbei ein erstes Anhydrid, $C_{11}H_{10}O_5$, als purpurrother, amorpher Niederschlag. Bei anhaltendem Kochen des Xylosephloroglucins mit Salzsäure am Wasserbade (sieben bis acht Stunden), bildet sich ein zweites Anhydrid $C_{22}H_{18}O_9$ (d. d. $2C_{11}H_{12}O_6 - 3H_2O$), das vermuthlich mit dem, auch direct aus Furfurol und Phloroglucin erhältlichen Condensationsproducte identisch ist.

Das Hydrazon der Xylose ist bisher nicht isolirt worden; das Bromphenylhydrazon, $C_{11}H_{15}N_2BrO_4$, schmilzt nach NAUMANN bei 128°, und zeigt in einprocentiger wässeriger Lösung die Drehung $\alpha_D = -20,49°$.

Das Osazon, $C_{17}H_{20}N_4O_3$, entsteht beim Kochen von Xyloselösung mit Phenylhydrazin (KOCH; WHEELER und TOLLENS, B. 22, 1046; Z. 39, 863); es bildet lange, hellgelbe, seidenglänzende Nadeln oder goldgelbe Tafeln, die nach HÉBERT bei 152 bis 155°, nach BAUER bei 155°, nach STONE und TEST bei 158°, nach KOCH

bei 160°, nach ALLEN und TOLLENS, sowie nach TOLLENS (Z. 41, 905) bei 161°, nach BAUER (L. V. 43, 191) bei 170° schmelzen, und in Wasser schwer, in Aether und Aceton leicht löslich sind. Das Osazon zeigt Linksdrehung, $\alpha_D = -43{,}36^\circ$, und dieselbe ist beständig, und noch nach einer Woche unverändert vorhanden; die Linksdrehung einer vierprocentigen alkoholischen Lösung ist $-1{,}47^\circ$, also noch sehr beträchtlich (FISCHER, B. 23, 385; STONE und LOTZ, B. 24, 1658).

Xylose-p-Hydrazinodiphenyl gleicht völlig der Arabinoseverbindung (MÜLLER, B. 27, 3105).

Cyanhydrin. Wie Arabinose, so liefert auch Xylose bei der Verbindung mit Blausäure zwei stereoisomere Cyanhydrine; das eine ist das Nitril der l-Gulonsäure (FISCHER, B. 23, 2628; Z. 40, 1025), das andere jenes der l-Idonsäure (FISCHER, B. 27, 3194); diese Säuren werden bei Besprechung der l-Gulose und l-Idose näher beschrieben werden.

### 6. Nachweis und Bestimmung der Xylose.

Die für die Pentosen charakteristischen Farbenreactionen kommen sämmtlich der Xylose ebenso wie der Arabinose zu, und gelten auch für die Xylose-liefernden Gruppen des Tannen- und Buchenholzes, der Biertreber, der Jutefasern, und ähnlicher Stoffe. Die kirschrothe Färbung mit Phloroglucin und salpetersäurefreier Salzsäure von 1,19 spec. Gew. tritt erst beim Erhitzen bis fast zum Kochen mit voller Intensität hervor; die Absorptionsstreifen dieser, sowie der mit salzsaurem Orcin bereiteten Lösung fallen mit denen der Arabinose zusammen.

Die Menge des Osazons, die sich nach der Vorschrift von MAQUENNE (C. r. 112, 799) für 1 g Xylose abscheidet, und für diese Zuckerart charakteristisch ist, beträgt 0,40 g. In analoger Weise wie das Osazon der Arabinose untersucht (siehe oben), dreht das Xylosazon in vierprocentiger eisessigsaurer Lösung deutlich nach links, im 100 mm-Rohre etwa $-1{,}3^\circ$ (FISCHER, B. 23, 385).

Quantitativ kann die Xylose mittelst FEHLING'scher Lösung bestimmt werden; 25 ccm Zuckerlösung von 1 Proc., 0,75 Proc. 0,50 Proc. und 0,25 Proc. ergeben, mit 70 ccm der Kupferlösung vier Minuten gekocht, 1,864, 1,841, 1,900 und 1,959 mg metallisches Kupfer (STONE, B. 23, 3796).

Die Bestimmung der Xylose aus der Menge des Furfurols, das bei der Destillation mit Salzsäure entsteht, wandte zuerst

TOLLENS an (B. 24, 694), und erhielt im Mittel aus Xylose 56,25 Proc., aus „Pentaglykosen“, d. h. aus Gemischen von Arabinose und Xylose, 52,50 Proc. Furfurol. Gemäss der Methode von GÜNTHER und TOLLENS (B. 24, 3577) findet man bei Gegenwart von 0,5 bis 1 g Xylose 55,6 bis 53,9 Proc., bei Gegenwart von 2 bis 5 g aber 50,7 bis 50,1 Proc. Furfurol, es ist also auch hier keine genaue Rückberechnung möglich, und man muss mittlere Factoren wählen. Für aus der Substanz erhaltene 5, 10, 15, 20 Proc. Furfurol nimmt man für Xylose die Factoren 55,2, 54,3, 52,3, 50,4, für „Pentaglykosen“ mittlere Werthe aus diesen und den für Arabinose gültigen. Arbeitet man nach CHALMOT und TOLLENS, und geben 5 g Substanz 1 Proc., 2,5 Proc., und 5 Proc. oder mehr Furfurol, so gelten als Factoren für Xylose 70, 59 und 53, für „Pentaglykosen“ in den beiden letzteren Fällen 60 und 52. Bei Anwendung des besten und zuverlässigsten Verfahrens, jenes von TOLLENS und FLINT (B. 25, 2912), hat man auf Grund synthetischer Versuche nach TOLLENS und MANN (Z. 44, 432) die Formel: Menge Xylose = (Menge Hydrazon $\times$ 0,9865), oder (Furfurol $\times$ 1,87), ferner Menge Pentaglykosen = (Menge Hydrazon $\times$ 1,0095) + 0,0083, oder (Furfurol $\times$ 2,09). Zur Umrechnung auf Pentosane dient auch hier der Factor 0,88.

Arabinose neben Xylose lässt sich mittelst p-Bromphenylhydrazin erkennen, da unter den weiter oben beschriebenen Umständen nur die erstere ein unlösliches Hydrazon liefert (FISCHER, B. 27, 2491). Wichtig ist auch die optische Untersuchung der Phenylosazone (FISCHER, B. 23, 385), von denen das der Arabinose, wie bereits oben erwähnt, in vierprocentiger eisessigsaurer Lösung im 100 mm-Rohre keine wahrnehmbare Rotation zeigt, das der Xylose aber deutliche Linksdrehung aufweist (etwa — 1,3°).

## E. Die inactive Xylose (i-Xylose).

Von dieser Zuckerart ist bisher nur ein Derivat bekannt, das i-Xylosazon.

Um letzteres zu erhalten, geht man von dem Zucker (vermuthlich einer inactiven Ketose) aus, der bei der Oxydation des i-Xylits mit Brom entsteht; man behandelt eine Lösung von 5 g i-Xylit und 12 g krystallisirter Soda in 40 g Wasser bei 10° C. mit 5 g Brom, lässt, nach starkem Schütteln, einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, übersättigt mit Schwefelsäure, reducirt das Brom mit schwefliger Säure, macht mit Natron schwach

alkalisch, neutralisirt mit Essigsäure, und erwärmt mit 5 g Phenylhydrazin und 5 g Essigsäure von 50 Proc. am Wasserbade; nach fünf bis zehn Minuten scheiden sich Krystalle ab, die man heiss filtrirt, mit Wasser, Alkohol, und Aether wäscht, und in 100 Thln. siedenden Alkohols löst, worauf man die Lösung mit 1 Vol. Wasser versetzt, und sie langsam erkalten lässt. Das reine i-Xylosazon, $C_{17}H_{20}N_4O_3$, krystallisirt in sehr feinen gelben Nadeln, die, rasch erhitzt, bei 210 bis 215° unter Zersetzung schmelzen, und sich kaum in heissem Wasser und Aether, schwer in siedendem, absolutem Alkohol lösen (in 100 Thln.); eine erkaltete Lösung von 0,1 g dieses Osazons in 12 ccm heissem Eisessig zeigt bei sofortiger Untersuchung keine Drehung (FISCHER, B. 27, 2487).

## F. Die Ribose.

Die Ribose, $C_5H_{10}O_5$, ist zuerst durch Reduction des Laktons der Ribonsäure (siehe weiter unten) erhalten worden; man kennt sie bisher nur in Gestalt eines farblosen Syrups, der, mit Schwefelsäure gekocht, viel Furfurol liefert, und hierdurch seine Natur als Pentose zu erkennen giebt.

Die Ribonsäure, $C_5H_{10}O_6$, entsteht nach FISCHER und PILOTY (B. 24, 4214) aus der stereoisomeren Arabonsäure beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin, wobei die Arabonsäure,

```
      COOH                                                  COOH
       |                                                     |
   H—C—OH                                               HO—C—H
       |                                                     |
  HO—C—H  , sich umlagert zu Ribonsäure,   HO—C—H
       |                                                     |
  HO—C—H                                               HO—C—H
       |                                                     |
      CH₂OH                                                 CH₂OH
```

Behufs Darstellung der letzteren erhitzt man 6 kg zehnprocentiger wässeriger Lösung, enthaltend 600 g, aus ihrem Kalksalz durch genaue Zerlegung mit Oxalsäure in Freiheit gesetzte Arabonsäure, nebst 500 g Pyridin, drei Stunden am Oelbade in einem kupfernen Druckkessel auf 130°, vertreibt hierauf das Pyridin durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von 650 g reinem, krystallisirtem Barythydrat, entfernt den Baryt, indem man mit einem geringen Ueberschusse von Schwefelsäure, und sodann mit 60 g reinem, geschlämmtem Bleicarbonat behandelt, filtrirt heiss, entbleit mit Schwefelwasserstoff, kocht dessen Reste weg, lässt

die Lösung mit überschüssigem Calciumcarbonat sieden, bis Neutralität eintritt (etwa 1/2 Stunde), entfärbt mit Knochenkohle, und concentrirt das Filtrat zum dünnen Syrup; nach 12 Stunden filtrirt man den krystallisirten arabonsauren Kalk (ca. 400 g) ab, wäscht mit etwas kaltem Wasser nach, fällt in der Mutterlauge den Kalk genau mit Oxalsäure, kocht das Filtrat etwa 1/2 Stunde mit überschüssigem Cadmiumcarbonat oder besser Cadmiumhydroxyd, bis zum Eintritte nur mehr ganz schwach saurer Reaction, behandelt mit Knochenkohle, filtrirt heiss, concentrirt, und lässt einige Tage stehen. Man erhält nun blumenkohlartige Massen von ribonsaurem Cadmium (ca. 115 g), die man aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Löst man das Salz in Wasser, zerlegt es durch Schwefelwasserstoff, und dickt das Filtrat ein, so krystallisirt nicht die freie Ribonsäure, sondern deren Lacton, das man rein erhält, indem man es in 30 Thln. siedenden Essigäthers löst, und das Filtrat auf etwa 1/3 seines Volumens concentrirt und erkalten lässt.

Die freie Ribonsäure ist sehr unbeständig, und konnte bisher nicht isolirt werden. Das Calcium- und Baryumsalz entstehen durch Kochen der Lösung des Laktons mit Calcium- oder Baryumcarbonat, das Bleisalz auch durch Fällen mit Bleiessig; sie sind sämmtlich, insbesondere aber das Kalksalz, gummös und schon in kaltem Wasser sehr löslich, wodurch sie sich von den Salzen der Arabonsäure scharf unterscheiden. Ein basisches unlösliches Bleisalz fällt auf Zusatz zweifach basischen Bleiacetates aus. Das Cadmiumsalz, $(C_5H_9O_6)_2.Cd$, bildet sich am besten beim Kochen der wässerigen Lösung des Laktons mit Cadmiumhydroxyd, und krystallisirt beim Erkalten rasch in feinen Nadeln; es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich, und zeigt $\alpha_D^{20} = +0{,}6^0$. Das Mercurisalz scheidet sich aus der heissen wässerigen Lösung, die bei anhaltendem Kochen des Laktons mit Quecksilberoxyd entsteht, zunächst als Gallerte aus, die aber allmählich zum Teil in feinen Nadeln krystallisirt. Das Phenylhydrazid der Ribonsäure, $C_{11}H_{16}N_2O_5$, gewinnt man durch einstündiges Kochen von 1 g Lakton mit 1 g Phenylhydrazin und 1 g Wasser; es bildet Warzen farbloser Nadeln, die bei 162 bis 164° schmelzen und sich bei 180° unter Gasentwickelung zersetzen, und löst sich in heissem, absolutem Alkohol, sowie leicht in kaltem Wasser.

Das Ribonsäurelakton, $C_5H_8O_5$, krystallisirt in langen farblosen Prismen, schmilzt bei 72 bis 76° und erstarrt krystal-

linisch, löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in heissem Essigäther, wenig in Aether, reagirt neutral, wirkt nicht reducirend, und zeigt in wässeriger Lösung für $c = 9{,}340$ $\alpha_D^{20} = -18{,}0^{\circ}$ (nach 12 Stunden constant). Erwärmt man 2 g des Laktons mit 10 g Wasser und 1,5 g Pyridin im Oelbade drei Stunden auf 130 bis 135°, so geht es zu etwa 32 Proc. wieder in das stereoisomere Arabonsäurelakton über. Durch Oxydation von Ribonsäurelakton mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. nach KILIANI's Methode erhält man eine weitere, optisch inactive Ribo-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, die aber als solche nicht isolirbar ist, da sie eine solche Neigung zur Wasserabspaltung hat, dass sie schon beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung im Vacuum vollständig in ihr Lakton, $C_5H_6O_6$, übergeht; ihre Salze krystallisiren nur sehr langsam und schwierig, das Kaliumsalz z. B. erst nach vielen Wochen. Zerlegt man das Kalksalz mit Oxalsäure und concentrirt das Filtrat, so erhält man gleichfalls ausschliesslich das Lakton $C_5H_6O_6$; es krystallisirt aus heissem Essigäther in harten Warzen weisser Nadeln, die bei 170° unter Gasentwickelung schmelzen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aceton und heissem Essigäther, nicht aber in Aether, ist optisch inactiv, wirkt nicht reducirend, reagirt sauer, verhält sich beim Titriren mit Alkali als Laktonsäure, und giebt bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor normale Glutarsäure. Von den vier theoretisch möglichen Trioxyglutarsäuren, nämlich

```
     COOH          COOH           COOH          COOH
      |             |              |             |
  H—C—OH        H—C—OH         H—C—OH       HO—C—H
      |             |              |             |
 HO—C—H        HO—C—H          H—C—OH        H—C—OH
      |             |              |             |
 HO—C—H         H—C—OH         H—C—OH        H—C—OH
      |             |              |             |
     COOH          COOH           COOH          COOH,
```

erhält man demnach die erste (optisch active) aus l-Arabinose, die zweite (inactive) aus Xylose, die dritte (inactive) aus Ribose bezw. Ribonsäure, die vierte (optisch active) jedenfalls aus d-Arabinose.

Die Reduction des Ribonsäurelaktons führt zunächst zur Ribose, $C_5H_8O_5 + H_2O = C_5H_{10}O_5$. Man behandelt die zehnprocentige Lösung des Laktons, in der Kälte und unter Erhaltung schwach saurer Reaction, mit 10 Thln. 2,5 procentigen Natrium-

amalgams, macht mit Natron alkalisch, filtrirt vom Quecksilber ab, neutralisirt in der Kälte genau mit Schwefelsäure, erwärmt, versetzt mit 6 Thln. heissem, absolutem Alkohol, und concentrirt das Filtrat; behufs der weiteren Reinigung, die schwierig verläuft, fällt man aus der kalten, verdünnten, wässerigen Lösung des Syrups die Reste organischer Säuren mittelst kalter Bleiessiglösung von 20 Procent aus, versetzt das Filtrat mit überschüssigem Bleiessig und ziemlich concentrirter Barythydratlösung, filtrirt den Niederschlag, der fast allen Zucker enthält, ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser, zerlegt ihn genau mit kalter, sehr verdünnter Schwefelsäure, entfernt deren Ueberschuss vorsichtig mittelst Barytwasser, und concentrirt das Filtrat. Es hinterbleibt dann, wie bereits erwähnt, Ribose als farbloser Syrup, dessen Krystallisation bisher nicht gelang.

Die weitere Reduction des Ribonsäurelaktons, sowie der Ribose selbst, führt zum entsprechenden fünfwerthigen Alkohol, dem Adonit, $C_5H_{12}O_5$; dieser Körper, dessen Vorkommen im Safte von Adonis vernalis 1888 PODWYSSOTZKI bemerkte (A. ph. 1889, 141) und den MERCK (Centr. 93, 344) zu 4 Proc. aus diesem Safte gewann, wurde von FISCHER (B. 26, 633) als Pentit, und als Derivat der Ribose erkannt. Von den vier theoretisch möglichen Pentiten, nämlich

$$\begin{array}{cccc}
CH_2OH & CH_2OH & CH_2OH & CH_2OH \\
H-C-OH & H-C-OH & H-C-OH & HO-C-H \\
HO-C-H & HO-C-H & H-C-OH & H-C-OH \\
HO-C-H & H-C-OH & H-C-OH & H-C-OH \\
CH_2OH & CH_2OH & CH_2OH & CH_2OH
\end{array}$$

ist also der erste (optisch active) l-Arabit aus l-Arabinose, der zweite (inactive, bisher unkrystallisirte) Xylit aus Xylose, der dritte (inactive) Adonit aus Ribose, und der vierte (active) dürfte d-Arabit sein.

Der Adonit ist dem l-Arabit sehr ähnlich, und krystallisirt aus Wasser in grossen klaren Prismen, aus Alkohol in kurzen weissen Nadeln, die bei 99° sintern und bei 102° schmelzen; bei 140° siedet er unter Zersetzung, wobei Wasser und ein gelbes, saures, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Oel vom Siedep. 280 bis 290° entweichen. Adonit löst sich leicht in

Wasser und heissem Alkohol, nicht aber in Aether, schmeckt süss mit dumpfem Nachgeschmack, ist neutral, wirkt nicht reducirend, und besitzt kein Drehungsvermögen, auch nicht bei Zusatz von Borax (wodurch l-Arabit linksdrehend wird). Er löst sich klar in concentrirter Schwefelsäure, wird von Alkalien nicht gebräunt, und giebt bei der Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung i-Ribose (und auch eine isomere Ketose?), die allerdings nur in Form ihres Osazons (s. weiter unten) nachgewiesen ist. Beim anhaltenden Schütteln von Adonit (1 Thl.) mit Benzaldehyd (2 Thln.) und 50procentiger Schwefelsäure (3 Thln.) erhält man fast quantitativ Dibenzaladonit, $C_5H_8(CH.C_6H_5)_2O_5$; dieser bildet schöne Krystalle vom Schmelzp. 165°, löst sich fast gar nicht in kaltem Wasser, etwas in heissem, und ziemlich in heissem Alkohol, und giebt, 30 Minuten mit 5 Thln. Schwefelsäure von 5 Proc. rückfliessend gekocht, fast quantitativ Adonit zurück.

Ein Diformacetal des Adonits, $C_5H_7O_4(CH_2)_2.OH$, erhielten SCHULZ und TOLLENS (B. 27, 1893) durch zweistündiges Erwärmen von 1 Thl. Adonit, 1 Thl. 40procentiger Formaldehydlösung, und 1 Thl. concentrirter Salzsäure am Wasserbade, und mehrtägiges Stehen. Es bildet Krystalle vom Schmelzp. 145°, ist im Vacuum sublimirbar, löst sich wenig in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aether, und liefert ein krystallisirtes Benzoat, $C_5H_7O_4(CH_2)_2O.C_7H_5O_4$, vom Schmelzp. 104°.

Ribose-Hydrazon scheidet sich aus einem, nach zwölfstündigem Stehen mit Aether versetzten Gemenge von 1 Thl. Ribosesyrup, 1 Thl. Phenylhydrazin, und sehr wenig absolutem Alkohol, als bald erstarrender Syrup aus; aus heissem, absolutem Alkohol, der es jedoch nur schwierig aufnimmt, erhält man es in farblosen Krystallen, die bei 154 bis 155° unter Zersetzung schmelzen, und sich leicht in Wasser lösen.

Das Bromphenylhydrazon, $C_{11}H_{15}O_4N_2Br$, gewinnt man auf die nämliche Weise; aus heissem, absolutem Alkohol scheidet es sich in farblosen, in Wasser leicht löslichen Krystallen ab, die bei 164 bis 165° unter Zersetzung schmelzen (FISCHER und PILOTY, B. 24, 4214).

Das Osazon der Ribose ist, nach FISCHER und PILOTY, identisch mit dem der stereo-isomeren l-Arabinose. Das Osazon der durch Oxydation des Adonits mit Bromwasser gewonnenen Zuckerart (einer inactiven Ketose?) ist nach FISCHER (B. 26, 633) identisch mit dem i-Arabinosazon (s. dieses).

## G. Die Prunose.

Diese bisher nur sehr mangelhaft untersuchte Zuckerart entsteht nach GARROS (Chz. 18, 1094) bei der Hydrolyse des Pflaumengummis; aus absolutem Alkohol krystallisirt sie im Vacuum in weissen, wasserfreien Nadeln vom Schmelzp. 152°, auf jede andere Weise kann sie aber nur krystallwasserhaltig gewonnen werden; durch ihre Löslichkeit, ihr Drehungsvermögen, und ihre Fähigkeit sich mit Chloral zu verbinden, soll sie sich von allen anderen Pentosen unterscheiden. MAQUENNE bezweifelt ihre Existenz (Bl. III. 11, 595).

## H. Die Cerasinose.

Nach MARTIN entsteht diese Zuckerart, wenn man 1 Thl. Kirschgummi mit $^1/_{10}$ Thl. concentrirter Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser kocht, bis eine Probe keine Fällung mehr mit Alkohol giebt, das mit Baryumcarbonat neutralisirte Filtrat zum Syrup eindickt, die Reste Gummi mit Alkohol von 90 Proc. ausfällt, und die über Thierkohle filtrirte Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, bis eine Trübung entsteht. Die aus Alkohol von 90 Proc. umkrystallisirte Cerasinose bildet Drusen leicht zerbrechlicher Krystalle, die äusserst hygroskopisch sind, und sich bei 100° unter Erweichung und Bräunung zersetzen; die Drehung beträgt $\alpha_D = +89{,}09°$, und 100 Thle. Cerasinose reduciren 199,88 Thle. Kupferoxyd. Beim Kochen mit verdünnten Säuren soll die Cerasinose sofort, beim längeren Aufbewahren (1 bis $1^1/_2$ Jahre) allmälig in Arabinose übergehen; falls dies zutrifft, kann sie jedenfalls nicht die ihr von MARTIN zugeschriebene Formel $C_6H_{12}O_6$ haben, sondern muss, wie schon TOLLENS annahm, eine Pentaglykose, $C_5H_{10}O_5$, sein. Es ist jedoch immerhin noch unsicher, ob die Cerasinose überhaupt als gut charakterisirte und selbstständige Zuckerart anzusehen sei; auch ist ihre Einheitlichkeit insofern zweifelhaft, als GARROS (Chz. 15, R. 250) durch Oxydation des Zuckers aus Kirschgummi Schleimsäure erhielt, und sie daher als der Galaktose nahestehend betrachtete. Der von ihm dargestellte Zucker war krystallisirt, reducirte FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, bräunte sich mit Alkali, und gab ein schwer lösliches Osazon.

Vielleicht ist die Cerasinose mit jenen Substanzen verwandt, die O'SULLIVAN bei der Hydrolyse der Arabinsäure beobachtete (s. diese).

## II. Die Ketopentosen.

Ketopentosen sind mit Sicherheit noch nicht bekannt; zugleich mit den isomeren Aldosen scheinen sie bei der Oxydation des Arabits, Adonits, und Xylits zu entstehen, konnten jedoch bisher nicht rein abgeschieden und isolirt werden (FISCHER, B. 26, 633; 27, 2487 und 2491). Ihre Osazone sind mit jenen der zugehörigen Aldosen identisch, wie dies auch bei den übrigen Classen der Zuckerarten der Fall ist (s. unten). Als Aldehyd einer Ketopentose ist das weiter oben beschriebene Arabinoson (aus Arabinose-Osazon) anzusehen.

## III. Die Methylpentosen.

### A. Die Fukose.

Der Seetang oder Fukus (Fucus nodosus) giebt, mit Schwefelsäure oder Salzsäure destillirt, neben Furfurol auch erhebliche Mengen des homologen Methylfurfurols, und auf Grund dieser Thatsache lässt sich erwarten, dass er, neben Pentosen oder Pentosanen, auch die entsprechenden Methylverbindungen enthalte (BIELER und TOLLENS, B. 22, 3062 und A. 258, 10; GÜNTHER und TOLLENS, B. 23, 2585; MAQUENNE, C. r. 106, 603). In der That ist eine solche Methylpentose, die Fukose, dargestellt worden, indem man reinen Fukus 12 Stunden mit dreiprocentiger Schwefelsäure, oder ein bis zwei Tage mit vierprocentiger Salzsäure digerirte, die Masse abpresste, das entsäuerte und concentrirte Filtrat durch wiederholtes Fällen mit Alkohol von 93 Proc. reinigte, aus dem neuerdings concentrirten Filtrat das Phenylhydrazon abschied, und dieses nach FISCHER's (weiter unten noch zu beschreibender) Methode wieder zerlegte.

Die Fukose, $C_6H_{12}O_5$ oder $C_5H_9O_5 . CH_3$, krystallisirt langsam in mikroskopischen Nadeln oder Blättern, schmeckt angenehm süss, ist in Wasser sehr löslich, besitzt eine anfängliche Drehung $\alpha_D = -112^0$, eine constante $\alpha_D = -77^0$ (für c = 6,915), spaltet beim Destilliren mit Salzsäure viel Methylfurfurol (Siedep. 183°) ab, und liefert ein in weissen rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 173° krystallisirendes Hydrazon, und ein bei etwa 159° schmelzendes Osazon; sie wirkt reducirend (und zwar entspricht 1 ccm FEH-

LING'scher Lösung 6 bis 7 mg des Zuckers) und ergiebt beim Kochen mit salzsaurer Orcin-, Resorcin- oder Phloroglucinlösung Gelbfärbung. Die Verbrennungswärme beträgt bei constantem Volum für 1 g 4340,9 cal., für 1 g-Mol. 711,9 Cal., bei constantem Druck für 1 g-Mol. 712,2 Cal., und die Bildungswärme 265,8 Cal. Vergleicht man diese Zahlen mit den für Arabinose und Xylose erhaltenen, so zeigt es sich zwar, vielfach bewährten calorischen Analogien nach. als wahrscheinlich, dass die Fukose eine methylirte Arabinose vorstelle (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305); die Annahme, Fukose sei Methyl-Xylose, bleibt aber vorläufig eine ebenfalls nicht unberechtigte, wenn auch unbewiesene.

## B. Die Rhamnose (Isodulcit, Rhamnodulcit, Rhamneginzucker, Hesperidinzucker).

### 1. Vorkommen, Darstellung, Formel.

Vorkommen. Die Rhamnose ist im Pflanzenreiche weit verbreitet, jedoch, wie es scheint, niemals in freier Form, sondern ausschliesslich in Gestalt glykosidartiger Verbindungen verschiedenen Charakters. Die wichtigste derselben ist das Quercitrin der Färbestoff aus Rinde und Splint der nordamerikanischen Färbereiche (Quercus citrina), welchen CHEVREUL zuerst entdeckte, BOLLEY (A. 37, 101) und später HLASIWETZ und PFAUNDLER (A. 127, 362) näher untersuchten, und RIGAUD (A. 90, 283) als Glykosid erkannte; er findet sich in grosser Menge in der frischen Rinde (LIEBERMANN, B. 17, 1680), sowie in den als „Resina Quercitri" bekannten Abfallproducten der Verarbeitung des Quercitrons (RAYMAN, Bl. II, 47, 668). Ferner ist Quercitrin enthalten in Samen und Blüthen der Rosskastanie (ROCHLEDER, J. pr. I, 77, 34), in den Theeblättern (HLASIWETZ und MALIN, J. pr. I., 101, 109), im Sumach (LÖWE, F. 1873, 127), im Hopfen, in der Esche u. s. f. Verdünnte Säuren (ausser Essigsäure), ja schon Alaunlösung, nicht aber Emulsin, spalten, nach LIEBERMANN und HAMBURGER (B. 12, 1178), das Quercitrin gemäss folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{36}H_{38}O_{20}} + 3\,H_2O = 2\,\underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Quercetin.}}{C_{24}H_{16}O_{11}};$$

HERZIG und SMOLUCHOWSKI (M. 14, 58) lassen diese Zersetzung gemäss der Formel

$$C_{11}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{14}O_6 + C_{15}H_{10}O_7$$

vor sich gehen, RUDOLPH (Centr. 94, 50) nach der Formel

$$C_{21}H_{20}O_{11} + 2\ H_2O = C_6H_{14}O_6 + C_{15}H_{10}O_7.$$

Ein ähnliches Glykosid ist das Xanthorhamnin oder Rhamuegin der Gelbbeeren, das auch in Rhamnus sagrada enthalten ist (LEPRINCE, C. r. 115, 474) und für dessen durch Hydrolyse, oder beim Erhitzen auf 130 bis 150° erfolgenden Zerfall, LIEBERMANN und HÖRMANN (A. 196, 307) die Gleichung angeben:

$$\underset{\text{Xanthorhamnin}}{C_{48}H_{66}O_{29}} + 5\ H_2O = 4\ \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + 2\ \underset{\text{Rhamnetin}}{C_{12}H_{10}O_5}.$$

Verwandt, vielleicht sogar identisch mit dem Quercitrin ist das Sophorin der chinesischen Gelbbeeren, welches nach FÖRSTER (B. 15, 215) und SCHUNCK (Chz. 18, 2064) Rhamnose und Sophoretin (Quercetin?) liefert, sowie das, in der Gartenraute, den Kapern, den Rosenblättern u. s. f. vorkommende Rutin (BORNTRÄGER, A. 53, 585; ROCHLEDER und HLASIWETZ, A. 82, 197). Nach FÖRSTER spalten Säuren (nicht aber Emulsin) dasselbe wie folgt:

$$\underset{\text{Rutin}}{C_{42}H_{50}O_{52}} + H_2O = 3\ \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Quercetin (?)}}{C_{24}H_{16}O_{11}},$$

während SCHUNCK (N. 70, 303) nachstehende Gleichung aufstellt:

$$\underset{\text{Rutin (= Sophorin)}}{C_{27}H_{32}O_{16}} + 3\ H_2O = 2\ \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7}.$$

Auch das Frangulin, der gelbe Farbstoff der Rinden von Rhamnus frangula und cathartica, enthält Rhamnose (SCHWABE, Chz. 12, R. 229; THORPE und MILLER, Chz. 15, 1886), und ebenso das Datiscin (SCHUNCK und MARCHLEWSKI, A. 277, 262):

$$\underset{\text{Frangulin}}{C_{21}H_{20}O_9} + 2\ H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Emodin}}{C_{15}H_{10}O_5}$$

$$\underset{\text{Datiscin}}{C_{21}H_{24}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Datiscetin}}{C_{15}H_{12}O_6} + \underset{\text{Rhamnose.}}{C_6H_{14}O_6}$$

Einige Glykoside ergeben, neben Rhamnose, auch noch Traubenzucker; hierher gehört das in vielen Aurantiaceen enthaltene Hesperidin (WILL, B. 20, 1186; TANRET, Bl. II, 49, 20):

$$\underset{\text{Hesperidin}}{C_{50}H_{60}O_{27}} + 3\ H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + 2\ \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + 2\ \underset{\text{Hesperetin,}}{C_{16}H_{14}O_5}$$

das isomere Isohesperidin der Pomeranzenschalen (TANRET, Bl. II, 46, 501), sowie das aus allen Theilen, besonders aus den entfalteten Blüthen von Citrus decumana in reichlicher Menge zu gewinnende Naringin, $C_{23}H_{28}O_{12}$, dessen Zerfall Rhamnose, Gly-

kose und Naringenin, $C_{15}H_{12}O_6$, in noch nicht genau festgestellten Verhältnissen liefert (DEHN, Z. 15, 562; WILL, B. 18, 1316; 20, 297 und 1186).

Nach RUDOLPH (Centr. 94, 50) giebt es neben den Quercitrinen $C_{21}H_{20}O_{11}$ oder $C_{21}H_{20}O_{11} + H_2O$ der Quercitronrinde und der Kastanie, noch eine ganze Gruppe Quercitrine $C_{27}H_{30}O_{16}$, z. B. das Viola-, Kapern-. Thuja- und Sophora-Quercitrin, welche sämmtlich bei der Hydrolyse gemäss der Gleichung

$$C_{27}H_{30}O_{16} + 3\,H_2O = C_6H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_7$$

zerfallen, und dabei neben Quercetin Rhamnose und Traubenzucker liefern.

Darstellung. Zur Darstellung der Rhamnose bedient man sich am besten des leicht zugänglichen Quercitrins oder Xanthorhamnins; man spaltet das möglichst reine Ausgangsmaterial durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sättigt das Filtrat mit reinem Baryumcarbonat, und lässt die filtrirte und concentrirte Lösung krystallisiren; aus der durch Fällung mit absolutem Alkohol von den gummiartigen Beimischungen befreiten Mutterlauge erhält man noch eine zweite Krystallisation. Man reinigt den Zucker durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol (LIEBERMANN und HÖRMANN, B. 11, 952; A. 196, 323).

Formel: HLASIWETZ und PFAUNDLER fanden für krystallisirte Rhamnose die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6$, und reihten sie daher, als „Isodulcit", der Gruppe des Mannits und Dulcits an; sie beobachteten richtig, dass der Körper beim Trocknen 1 Mol. Wasser verliere, hielten jedoch die verbleibende Substanz $C_6H_{12}O_5$ für ein Analogon des Mannitans, und nannten sie daher „Isodulcitan". In endgültiger Weise zeigten erst FISCHER und TAFEL (B. 20, 1092), dass das sogenannte Isodulcitan die wasserfreie Rhamnose, und der krystallisirte Körper $C_6H_{14}O_6$ in Wahrheit ein Rhamnosehydrat $C_6H_{12}O_5 . H_2O$ sei; Rhamnose ist demnach nicht dem Dulcit oder Mannit an die Seite zu stellen, vielmehr liegt es nahe, sie als Methylderivat einer Pentose anzusprechen (Näheres hierüber siehe unten). Da sich die Moleculargrösse der Rhamnose zu $C_6H_{12}O_5 . H_2O$ ergeben hat (SCHULZ, Centr. 89, 784), das Auftreten von Essigsäure bei der Oxydation das Vorhandensein einer Methylgruppe bestätigt (HERZIG, M. 8, 227), und das chemische Gesammtverhalten die Anwesenheit einer Aldehydgruppe bezeugt, so ist die Constitution $CH_3 . (CHOH)_4 . COH$ allgemein angenommen worden (RAYMAN, Bl. II, 47, 668; Centr.

87. 621 und 1395; B. 21, 2046; MAQUENNE, C. r. 106, 603; FISCHER und TAFEL, B. 21, 2173; WILL und PETERS, B. 22, 1697). In der Regel hat man hierbei die Rhamnose als eine methylirte Arabinose betrachtet; Gründe calorischer Natur veranlassten zwar STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) zur Vermuthung, sie sei Methylxylose, doch ist, diesen gegenüber, die von WILL und PETERS bewiesene Identität der Trioxyglutarsäure aus Rhamnose und l-Arabinose jedenfalls ausschlaggebend. Nach FISCHER (B. 27, 382 und 3212) ist jedoch die Rhamnose auch kein Derivat der l-Arabinose, sondern stammt von einer noch unbekannten, mit dieser stereoisomeren Pentose ab, deren Oxydation ebenfalls l-Trioxyglutarsäure liefert; auf ihre Configuration, die noch nicht in allen Punkten endgültig feststeht, wird weiter unten zurückzukommen sein.

## 2. Physikalische Eigenschaften.

Aus Wasser, noch besser aus Alkohol, scheidet sich die Rhamnose in sehr schönen, oft centimeterlangen, allseitig ausgebildeten Krystallen ab, die hart, glasglänzend, luftbeständig, und von anfangs sehr süssem, nachträglich jedoch schwach bitterem Geschmacke sind (LIEBERMANN und HÖRMANN, A. 196, 323; RAYMAN, Centr. 87, 621). Sie zeigen häufig tafelförmigen Habitus, gehören dem monoklinen Systeme an, und besitzen nach WEBSKY (B. 18, 1318) und HIRSCHWALD (A. 196, 330) das Axenverhältniss $a:b:c = 1{,}2323:1:0{,}8282$, $\beta = 52^0 43'$, nach URBA (Centr. 87, 621) $a:b:c = 0{,}9996:1:0{,}8381$, $\beta = 54^0 44^1/_2'$. Den Schmelzpunkt fanden einige Beobachter, z. B. DEHN (Z. 15, 564) bei 70,5 bis 76°, andere, z. B. RAYMAN, sowie SCHUNCK und MARCHLEWSKI bei 90 bis 92°, noch andere, z. B. HLASIWETZ und PFAUNDLER, bei 105 bis 110°. Wie BEREND (B. 11, 1354) und WILL (B. 18, 1311; 20, 294 und 1187) zeigten, sind diese Differenzen darin begründet, dass sich die Rhamnose bei langsamem Trocknen, unter allmählicher Wasserabgabe bereits bei 70°, ja schon darunter, verflüssigt, während man bei sehr raschem Erhitzen den Schmelzpunkt erst bei 105°, und bei vorsichtigem Erhitzen im Capillarrohre bei 94° findet. — Das specifische Gewicht der krystallisirten Rhamnose beträgt nach RAYMAN 1,4708 (Bl. II, 47, 668).

Die Verbrennungswärme ist, bei constantem Volum, für 1 g 3909,2 cal., für 1 g-Mol. 711,5 Cal., bei constantem Druck für 1 g-Mol. 711,8 Cal., die Bildungswärme 335,2 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, a. a. O.).

In kaltem und heissem Wasser ist die Rhamnose leicht löslich; bei 18, 19, 21, 26, 30, 40° C. nehmen 100 Thle. Wasser 56,67, 57,11, 60,76, 66,17, 69,97, 108,85 Thle. des Zuckers auf (LIEBERMANN und HÖRMANN, a. a. O.); Lösungen von 0,8874, 5,6194, 15,5446, 30,2307, 40,3428 Proc. Zuckergehalt besitzen die specifischen Gewichte 1,0043, 1,0176, 1,0430, 1,0862, 1,1176 (RAYMAN, a. a. O.). In kaltem Alkohol von 70 Proc. ist die Rhamnose wenig, in heissem ziemlich löslich; sie löst sich auch in absolutem Alkohol, und spurenweise in Alkoholäther (DEHN, Z. 15, 564); in Amyl-, Isobutyl- und Methylalkohol ist sie gleichfalls löslich, und von letzterem nehmen 100 Thle. fast 54 Thle. des Zuckers auf (RAYMAN, B. 21, 2046).

Als Drehungsvermögen der krystallisirten Rhamnose gaben an: DEHN $\alpha_D = +8^0$, BEREND $+ 8{,}04^0$, LIEBERMANN und HÖRMANN $+ 8{,}07^0$, WILL $+ 8{,}20^0$, RAYMAN (Bl. II, 47, 668) $+ 8{,}61^0$ FISCHER und PILOTY (B. 23, 3102) $+ 8$ bis $+ 9^0$. Für sehr concentrirte und dann mit Wasser verdünnte Lösungen fanden RAYMAN und KRUIS (Bl. II, 48, 632) erheblich höhere Werthe, nämlich $\alpha_D = +12{,}31$ bis $+13{,}02^0$, welche erst nach etwa 12 Stunden bis $\alpha_D = +9{,}3^0$ bei 20° C. herabsanken. Frisch bereitete verdünnte Lösungen der krystallisirten Rhamnose, zeigen jedoch anfänglich Linksdrehung (JACOBI, A. 272, 170; TOLLENS, A. 257, 171; SCHNELLE und TOLLENS, A. 271, 61); zwei Minuten nach dem Lösen hat man $\alpha_D$ fast $= -5^0$, nach fünf Minuten $\alpha_D = -3{,}11^0$, nach neun Minuten ist optische Inactivität eingetreten und $\alpha_D = 0$, sodann wird Rechtsdrehung bemerklich, und beträgt nach 66 Minuten constant $+ 8{,}56^0$, nach JACOBI $\alpha_D^{20} = +8{,}3^0$. Von der Concentration ist die Drehung, bei $c < 40$ Proc., fast unabhängig; mit steigender Temperatur fällt sie, und zwar zwischen 6° und 20° C. um etwa 0,035° für 1° C., so dass die Drehung bei $t^0$ beträgt: $\alpha_D = 9{,}18$ bis $0{,}035\ t$. In alkoholischer Lösung vermindert sich die Rechtsdrehung mit wachsendem Gehalte an Alkohol, verschwindet völlig, sobald dieser 66,66 Proc. erreicht, und macht dann einer, bis $\alpha_D = -10{,}69^0$ ansteigenden Linksdrehung Platz; in rein alkoholischer Lösung fand JACOBI für krystallisirte Rhamnose anfangs $\alpha_D^{20} = -11{,}4^0$, und nach 16 Stunden $\alpha_D^{20} = -9{,}0^0$. Die Lösungen von Rhamnose in Methyl-, Amyl- und Isobutylalkohol zeigen ebenfalls Linksdrehung, etwa $\alpha_D = -106^0$, die auf Wasserzusatz abnimmt (RAYMAN und KRUIS, Bl. II, 48, 632; B. 21, 2046); dagegen besitzt die Lösung in Isopropylalkohol die nämliche Rechtsdrehung wie die wässerige.

Kleine Zusätze von Natrium- oder Ammoniummolybdat steigern die Drehung der Rhamnose bis zu einem Maximum; dieses wird erreicht, sobald 6,75 Thle. des Salzes auf $^1/_{24}$ des Moleculargewichts in Grammen kommen, und weitere Zusätze sind dann ohne fernere Wirkung (GERNEZ, C. r. 119, 63).

Beim Lösen von Rhamnose in Ammoniakwasser erhält man sofort die constante Drehung; 2 g, in 20 ccm Wasser gelöst, zeigten nach sieben Minuten $\alpha_D = +0,17^{\circ}$, nach 20 Stunden $+7,86^{\circ}$, 2 g, in 20 ccm Ammoniak von 0,1 Proc. gelöst, aber schon nach sieben Minuten $+7,95^{\circ}$ (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 219; Z. 42, 750).

### 3. Verhalten beim Erhitzen.

Erhitzt man krystallisirte Rhamnose, so spaltet sie bei 100°, rascher bei 105 bis 110° ein Molecül Wasser ab, und geht vollkommen in den wasserfreien Zustand über (DEHN, a. a. O.; SCHÜTZENBERGER und BERTÈCHE, A. ch. IV, 15, 118; WILL, B. 20, 1186). Das Anhydrid $C_6H_{12}O_5$ bildet eine spröde, hygroskopische, glasige Masse, und ist in der Regel amorph, kann aber angeblich, nach DEHN, bei langsamem Erkalten der nur eben geschmolzenen Substanz, in strahligen Nadeln krystallisiren. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, und geht beim Stehen der wässerigen Lösung wieder in das Hydrat über; die sofort constante Drehung der, keine Birotation zeigenden wässerigen Lösung ist nach SCHNELLE und TOLLENS $\alpha_D = +9,43^{\circ}$, nach JACOBI $\alpha_D^{20} = +8,7^{\circ}$, also identisch mit der Enddrehung der krystallisirten Rhamnose; die alkoholische Lösung des Anhydrides besitzt hingegen nur anfangs Rechtsdrehung (fünf Minuten nach dem Lösen $\alpha_D^{20} = +3,4^{\circ}$), welche allmählich verschwindet, so dass man nach 24 Stunden constant $\alpha_D^{20} = -9,0^{\circ}$ findet. Bei 131° färbt sich das Anhydrid gelb, bei 150° tritt Zersetzung ein, und die Schmelze zeigt lebhaft grüne Fluorescenz (RAYMAN, Bl. II, 47, 760). Die Verbrennungswärme fanden STOHMANN und LANGBEIN, bei constantem Volum, für 1 g 4379,3 cal., für 1 g-Mol. 718,2 Cal., bei constantem Druck für 1 g-Mol. 718,5 Cal., und die Bildungswärme 259,5 Cal. Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass der Uebergang des Anhydrides in das Hydrat mit einer Wärmeentwickelung von 6,7 Cal. für das g-Mol. verbunden ist.

Nach LIEBERMANN und HÖRMANN (B. 11, 1622) ist im Xanthorhamnin, nach HERZIG (M. 12, 177) auch im Quercitrin, ein Theil der Rhamnose als Anhydrid enthalten.

### 4. Verhalten gegen Reagentien.

Wasserstoff. Durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffes auf Rhamnose erhielt RAYMAN (B. 21, 2046) ein gegen 200° siedendes Oel, ein Lakton, und eine amorphe Masse, deren Natur unaufgeklärt blieb. Näher untersucht wurde diese nur sehr langsam verlaufende Reaction erst von FISCHER und TAFEL (B. 21, 1657), sowie von FISCHER und PILOTY (B. 23, 3103). Versetzt man 10procentige Rhamnoselösung allmählich, unter starkem Schütteln und steter Abkühlung, mit 2,5procentigem Natriumamalgam, wobei man während der ersten Hälfte der Zeitdauer schwach saure, während der zweiten schwach alkalische Reaction erhält, giesst die filtrirte, genau neutralisirte und im Wasserbade stark eingedickte Lösung in heissen absoluten Alkohol und concentrirt das alkoholische Filtrat, so erhält man Krystalle, welche aus Rhamnit, $C_6H_{14}O_5$, bestehen. Der Rhamnit ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether gar nicht, in Chloroform und Aceton etwas löslich, krystallisirt aus heissem Aceton in Gruppen trikliner Prismen vom Schmelzp. 121°, ist zum Theil unzersetzt flüchtig, und zeigt, auch ohne Zusatz von Borax, Rechtsdrehung, für $p = 8{,}648$ $\alpha_D^{20} = +10{,}7°$. Die wässerige Lösung schmeckt sehr süss und wirkt nicht reducirend; die Oxydation mit Salpetersäure, sowie die Reduction durch Jodwasserstoff erfolgt sehr leicht, und liefert nach RAYMAN im Wesentlichen dieselben Producte wie bei der Rhamnose. Zu dieser steht der Rhamnit im Verhältnisse des Alkohols zum zugehörigen Aldehyd, seine Constitution ist daher $CH_3.(CHOH)_4.CH_2OH$.

Halogene. Das, bei der Einwirkung von Brom und Silberoxyd oder Silbercarbonat auf Rhamnose entstehende Product, beschrieb RAYMAN (B. 21, 2046; Centr. 88, 1532) unter dem Namen Rhamno-Saccharin; als Lakton der, der Arabonsäure homologen Rhamnonsäure, erkannten es WILL und PETERS (B. 21, 1814; 22, 1704), und diese, sowie SCHNELLE und TOLLENS (A. 271, 68 und Z. 42, 744; B. 23, 2992) untersuchten es näher. Das Lakton, $C_6H_{10}O_5$, erhält man am leichtesten, indem man das aus dem Oxydationsgemische abgeschiedene und sorgfältig gereinigte Strontiumsalz der Rhamnonsäure mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure kocht, und das Filtrat zum Syrup eindickt. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in lockeren Stäbchen, aus Wasser und Weingeist in feinen, concentrisch verwachsenen Nadeln, oder in grösseren monoklinen Krystallen, deren Axen-

verhältnis $a:b:c = 0,6873:1:1,2600$ ist; als Schmelzpunkt fanden RAYMAN 140°, WILL und PETERS 148°, SCHNELLE und TOLLENS 150°. In Aether ist das Lakton wenig, in Alkohol und Wasser leicht löslich; die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, weil das Lakton, besonders beim Erwärmen, theilweise in die Säure übergeht. In Folge dessen ist auch das Drehungsvermögen schwer zu bestimmen; auf die Säure $C_6H_{12}O_6$ berechnet, beträgt es anfangs $\alpha_D = -35°$, später constant $-34°$, auf das Lakton $C_6H_{10}O_5$ berechnet, nach RAYMAN $-39,06°$, nach SCHNELLE und TOLLENS $-37,46$ bis $-38,68°$. Das Lakton reducirt Kupfer- und Silberlösung, giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure eine krystallisirte Säure (l-Trioxyglutarsäure?), aber keine Oxalsäure, und bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor eine Fettsäure und ein bei 206 bis 212° siedendes Lakton; RAYMAN beschreibt dieses als ein höchst wohlriechendes Oel, und hält es für identisch mit dem bei der Reduction der Rhamnose entstehenden. Ein sehr angenehm nach Pomeranzenblüthen riechendes Oel hatte schon DEHN gelegentlich seiner Untersuchungen über Rhamnose bemerkt.

Die freie Rhamnonsäure, $C_6H_{12}O_6$, erhält man durch Zerlegen des reinen Strontiumsalzes mit der äquivalenten Menge kalter Salzsäure; sie ist unbeständig, und geht beim Erhitzen der Lösung auf 100° sofort und völlig, beim Stehen allmählich und theilweise, in das Lakton über; unter gegebenen Verhältnissen bildet sich daher ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen Säure und Lakton aus, wobei letzteres in der Regel an Menge überwiegt. Die Drehung beträgt, 10 Minuten nach Darstellung der Lösung $\alpha_D = -7,67°$, nach $3^1/_2$ Stunden $-29,28°$, nach fünf bis sechs Tagen constant $-29,21°$; beim Erhitzen des Gemisches erhält man sofort $\alpha_D = -34,30°$, und findet nach fünf bis sechs Tagen $-30,12°$.

Durch Kochen des Laktons mit Calciumcarbonat entsteht das Kalksalz der Rhamnonsäure; RAYMAN erhielt es in Krystallen der Formel $(C_6H_{11}O_6)_2.Ca$, die in Wasser leicht löslich waren. Aehnlich verhält sich das Salz $(C_6H_{11}O_6)_2.Ba$; das Salz $(C_6H_{11}O_6)_2.Sr$ enthält 7 oder $7^1/_2$ sehr locker gebundene Molecüle Krystallwasser, ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, und bildet mikroskopische Sphärokrystalle. Auch das Salz $C_6H_{11}O_6.NH_4$, sowie das Natrium- und das Zinksalz krystallisiren, nicht aber das Kaliumsalz.

Das Phenylhydrazid $C_6H_{11}O_5.N_2H_2.C_6H_5$ erhielten FISCHER und MORRELL (B. 27, 390) in farblosen Blättchen, die rasch er-

hitzt bei 186 bis 190° unter Zersetzung schmolzen, und in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heissem Wasser leicht löslich waren.

Salpetersäure. Bei Oxydation der Rhamnose mit Salpetersäure nach der Vorschrift KILIANI's (B. 21, 3006) entsteht keine Rhamnonsäure (WILL und PETERS, B. 22, 1702), sondern Kohlen-, Ameisen- und Oxalsäure, sowie eine Trioxyglutarsäure $C_5H_8O_7$, welche chemisch und krystallographisch mit der aus l-Arabinose gewonnenen l-Trioxyglutarsäure identisch befunden wurde (WILL und PETERS, B. 22, 1699). Dieser Umstand spricht entschieden gegen die Auffassung der Rhamnose als Methyl-Xylose, denn die Trioxyglutarsäure aus Xylose ist völlig verschieden von der aus Arabinose, und namentlich optisch inactiv.

Die sogenannte Isodulcitsäure, welche MALIN (A. 145, 197) und RAYMAN (Centr. 88, 1532) aus Rhamnose erhalten haben wollten, existirt nicht, sondern war jedenfalls unreine Trioxyglutarsäure.

Schwefelsäure, Salzsäure u. ff. Durch Destillation von Rhamnose mit Schwefelsäure entsteht viel δ-Methylfurfurol (TOLLENS und BIELER, A. 258, 110; MAQUENNE, C. r. 106, 603; HILL und JENNINGS, Am. 15, 159), durch Kochen mit Salzsäure viel Humus, und Ameisensäure, aber keine Spur Lävulinsäure (RAYMAN, Bl. II, 47, 760; SCHNELLE und TOLLENS, a. a. O.).

Alkalien. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Barytwasser färbt sich die Rhamnose gelb und wird zersetzt; das Reductionsvermögen nimmt dabei sofort ganz erheblich zu (DEHN, a. a. O.). Silberoxyd oxydirt zu Aldehyd oder Essigsäure, und zwar entsteht von dieser je 1 Mol. auf jedes Molecül Rhamnose (HERZIG, M. 12, 177); es ist dies ein wichtiger Beweis für das Vorhandensein einer Methylgruppe, welches übrigens auch durch den Eintritt der LIEBEN'schen Jodoform-Reaction bezeugt wird (RAYMAN, a. a. O.).

### 5. Gährung.

Nach übereinstimmenden Versuchen von SCHÜTZENBERGER, DEHN, WILL, LIEBERMANN, FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031), und anderen Forschern, ist die Rhamnose der alkoholischen Gährung vollkommen unfähig. Durch die gewöhnlichen Milchsäurefermente, sowie durch den, von TATE (S. 64, 1263) auf reifen Birnen entdeckten Linksmilchsäure-Bacillus wird sie jedoch ver-

gohren, und zwar liefern hierbei je 9 Mol. Rhamnose 4 Mol. inactive (nicht Links-) Milchsäure und 5 Mol. Essigsäure.

### 6. Die Verbindungen der Rhamnose.

Rhamnose-Natrium erhielten LIEBERMANN und HAMBURGER (B. 12, 1186), sowie SCHUNCK und MARCHLEWSKI (A. 278, 349) durch Fällen einer absolut alkoholischen Rhamnoselösung mit Natriumalkoholat, als krystallinisches, nicht luftbeständiges Pulver, welchem die Formel $C_6H_{12}O_6 . Na_2$ zukommt.

Rhamnose-Blei scheidet sich, nach denselben Forschern, aus, wenn man alkoholische Lösungen von Rhamnose und Bleizucker vermischt.

Rhamnose-Chlorhydrin. Die Existenz desselben erwähnt FISCHER (N. Z. 31, 70).

Nitroverbindung. Wie schon DEHN, sowie HLASIWETZ und PFAUNDLER wahrnahmen, verwandelt Salpeter-Schwefelsäure die Rhamnose in ein Trinitrat, $C_6H_9(NO_2)_3O_5$; es ist amorph, schmilzt gegen 100°, löst sich leicht in Aether, nicht in Wasser, und explodirt beim Daraufschlagen.

Alkoholate. Beim Erwärmen, insbesondere beim Kochen mit Alkohol am Rückflusskühler, scheint die Verbindung

$$C_5H_{11}O_4 . CH\Big<{}^{OC_2H_5}_{OH},$$

und ebenso mit Amylalkohol die Verbindung

$$C_5H_{11}O_4 . CH\Big<{}^{O . C_5H_{11}}_{OH}$$

zu entstehen, welche einen farblosen, in Aether löslichen Syrup bildet; wahrscheinlich geht Rhamnose schon beim Lösen theilweise in die betreffenden Alkoholate über, deren Existenz die eigenthümlichen optischen Eigenschaften der alkoholischen Lösungen erklären könnte (RAYMAN, B. 21, 2046). Bestätigt wird diese Vermuthung durch die Versuche von PAŘÍZEK und ŠULE (B. 26, 1408), welche mittelst der sogenannten Siedemethode nachwiesen, dass sich in siedenden alkoholischen und methylalkoholischen Rhamnose-Lösungen Verbindungen vom Moleculargewichte $C_6H_{13}(C_2H_5)O_6$ und $C_6H_{13}(CH_3)O_6$ gelöst befinden, während die isopropylalkoholische Lösung, welche auch keine Differenz der Drehung aufweist, unveränderte Rhamnose enthält; OSTWALD (Z. Ph. 12, 687) erklärt jedoch die gezogenen Schlüsse

für irrthümlich. Die Rhamnosealkylate sind in alkoholischer Lösung beständig, während Rhamnosehydrat, z. B. durch Amylalkohol, dissociirt wird, indem Wasser abdestillirt (SULE, B. 27, 594).

Methyl-Rhamnosid erhielt FISCHER (B. 26, 2400; N. Z. 31, 70) auf dem nämlichen Wege, wie Methylarabinosid, dem es vollständig gleicht.

Aethyl-Rhamnosid, $C_6H_{11}(C_2H_5)O_5$, gewinnt man, indem man eine erkaltete Lösung von 1 Thl. Rhamnose in 1 Thl. absolutem Alkohol unter Abkühlen mit 6 Thln. gesättigter, alkoholischer Salzsäure mischt, nach 12 Stunden in 2 bis 3 Thln. Eiswasser eingiesst, mit Natronlauge übersättigt, nach einer Stunde genau mit Salzsäure neutralisirt, im Vacuum zum Syrup concentrirt, diesen mit kaltem, absolutem Alkohol auslaugt, das Filtrat eindickt, die absolut alkoholische Lösung des Rückstandes mit trockenem Aether versetzt, bis keine Fällung mehr entsteht, und das Filtrat verdunstet. Es ist ein zäher, in absolutem Aether völlig löslicher Syrup, schmeckt sehr bitter, lässt sich bei 12 bis 15 mm Druck destilliren, wirkt nicht reducirend, und wird durch Säuren leicht hydrolysirt, durch Invertin und Emulsin aber nicht angegriffen (FISCHER, B. 26, 2400, und 27, 2985; N. Z. 31, 70). In alkoholischer Lösung zeigt es Linksdrehung (SULE, B. 27, 595).

Rhamnose-Aethylmercaptal entsteht ebenso, wie die entsprechende Verbindung der Arabinose; es bildet glänzende, feine Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 135 bis 137°, und löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser (FISCHER, B. 27, 678).

Acetate und Benzoate. Durch Acetyliren unter verschiedenen Mengenverhältnissen erhielt RAYMAN Gemische von Rhamnose-, Mono-, Di- und Triacetat, sowie ein amorphes, harziges Tetracetat; durch Behandeln mit Benzoylchlorid bilden sich ein Tri- und ein Tetra-Benzoat, die beide gut krystallisiren.

Oxim. Aus einer syrupösen Mischung von Rhamnose und Hydroxylamin krystallisirt beim Verreiben mit etwas Methylalkohol schon nach einigen Minuten das Oxim $C_6H_{12}O_4 . NOH$; es bildet farblose Tafeln vom Schmelzp. 128°, ist unlöslich in Aether, wenig löslich in absolutem Alkohol, sehr löslich in Wasser, und zeigt eine anfängliche Drehung von etwa $\alpha_D^{20} = +7°$, die nach 20 Stunden constant $\alpha_D^{20} = +13,7°$ wird (JACOBI, B. 24, 698).

Das Anilid $C_6H_{12}O_4 . N . C_6H_5$ erhielten RAYMAN und KRUIS in Form weisser Krystalle vom Schmelzp. 118°, die in Aceton

wenig löslich sind, und Rechtsdrehung besitzen; p-Toluidin, sowie m-Nitranilin verbinden sich ebenfalls mit Rhamnose.

Rhamnodiazin, $C_{18}H_{32}O_8N_2$, entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Ammoniak und 2 Mol. Acetessigäther (in Methylalkohol gelöst) auf 1 Mol. Rhamnose, und scheint Rhamnose-β-Diimidobuttersäure-Aethyläther, also

$$C_5H_{11}O_4.CH\left(N{=}C{<}{}^{CH_3}_{CH_2}.COO.C_2H_5\right)_2$$

zu sein; Eisessig spaltet Rhamnose ab, alkoholische Salzsäure bildet einen schön krystallisirenden Körper, $C_{14}H_{22}N_2O_7$ (RAYMAN, B. 22, 304; RAYMAN und POHL, B. 22, 3247).

Phenylhydrazin-Verbindungen. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Rhamnose und Phenylhydrazin, oder bei mehrstündigem Stehen einer Mischung von 1 Thl. Rhamnose, 1 Thl. kaltem Wasser, und 1 Thl. Phenylhydrazin, scheidet sich das Hydrazon $C_6H_{12}O_4.N_2H.C_6H_5$ ab; es krystallisirt in farblosen, feinen Blättchen, die bei 159° ohne Gasentwickelung schmelzen, ist in kaltem Wasser (in 80 Theilen) und in Alkohol, nicht aber in Aether löslich, und zeigt Rechtsdrehung, $\alpha_D^{20} = +54{,}2°$, ohne Birotation. Mit frisch bereiteter Rhamnoselösung wird dieser Werth schon nach 20 Minuten erreicht, die Reaction erfolgt also quantitativ, und ist sogar schon nach wenigen Minuten zu über drei Vierteln vollendet; ist aber die Lösung des Zuckers vorher 12 Stunden gestanden, so erreicht man die Enddrehung erst nach 30 Minuten, die Reaction verläuft also langsamer, vermuthlich weil sich ein Hydrat gebildet hat (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566; JACOBI, A. 272, 170; RAYMAN, Bl. II, 47, 668). Das Bromphenylhydrazon $C_6H_{12}O_4.N_2H.C_6H_4Br$ schmilzt nach NAUMANN bei 168°, und ist in heissem Wasser löslich.

Das Diphenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_4.N_2(C_6H_5)_2$, erhält man, indem man 1 Thl. Rhamnose in möglichst wenig Wasser löst, eine alkoholische Lösung von 1,5 Thln. Diphenylhydrazin und soviel Wasser oder Alkohol zufügt, dass eine klare Mischung entsteht, 2 Stunden am Wasserbade mit Rückflusskühler erhitzt, hierauf den Alkohol verdampft, und Aether zusetzt; es bildet kleine Prismen vom Schmelzp. 134°, und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether (STAHEL, A. 258, 242).

Das Osazon $C_6H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2$ scheidet sich beim Erwärmen von Rhamnose mit Phenylhydrazin binnen 15 bis 20 Minuten in reichlicher Menge aus (FISCHER und TAFEL, B. 20, 1091;

WILL, B. 20, 1186). Es bildet schöne, gelbe Nadeln, die namentlich aus Benzol in regelmässigen Sternen anschiessen, und bei 180° unter Zersetzung und Gasentwickelung schmelzen; in kaltem und heissem Wasser ist es unlöslich, in Aether und Benzol wenig, in heissem Alkohol und in Eisessig ziemlich, und in Aceton leicht löslich; FEHLING'sche Lösung reducirt es beim Kochen. Durch starke Salzsäure wird es in Phenylhydrazin und das bisher noch nicht näher untersuchte Rhamnoson gespalten (FISCHER, B. 22, 97).

Die von RAYMAN beschriebene Phenylhydrazin-Verbindung, $C_{30}H_{32}N_4O_7$, existirt nicht, und war vermuthlich unreines Osazon.

Cyanhydrin. Rhamnose vereinigt sich mit Blausäure zu einem sehr unbeständigen Cyanhydrin, welches das Nitril der Rhamnosecarbonsäure oder α-Rhamnohexonsäure ist, und mittelst Barythydrat in deren Baryumsalz übergeführt werden kann (FISCHER und TAFEL, B. 21, 1657; WILL und PETERS, B. 21, 1813). Die aus diesem Salze mittelst Schwefelsäure abgeschiedene freie α-Rhamnohexonsäure, $C_7H_{14}O_7$ oder $CH_3.(CHOH)_5.COOH$, ist sehr unbeständig und geht beim Abdampfen der Lösung in das Lakton $C_7H_{12}O_6$ über; sie liefert aber ein, in kleinen Blättchen vom Schmelzp. 210 bis 215° schön krystallisirendes Hydrazid, $C_7H_{13}O_6.N_2H_2.C_6H_5$, das in kaltem Wasser wenig (in 72 Thln. bei 17°), in heissem ziemlich löslich ist (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728; FISCHER und MORRELL, B. 27, 382). Das Kalksalz $(C_7H_{13}O_7)_2.Ca$ ist gummös, das Baryumsalz $(C_7H_{13}O_7)_2.Ba$ bildet weisse Krystalle, die sich in heissem Wasser leicht, in kaltem etwas, in Alkohol gar nicht lösen; das basische Bleisalz wird aus heissen Lösungen des Laktons, der Säure, oder ihrer Salze, durch Bleiessig als weisser Niederschlag ausgeschieden, und das Cadmiumsalz $(C_7H_{13}O_7)_2.Cd$ krystallisirt beim Erkalten einer vierprocentigen Lösung der Säure, die man, 30 Minuten mit 1 Thl. Cadmiumhydroxyd gekocht, zuletzt mit Kohlensäure behandelt, und siedend filtrirt hat, in farblosen, glänzenden Blättchen, die sich in 271 Thln. kaltem und in 20 Thln. siedendem Wasser, nicht aber in Alkohol lösen. Beim Concentriren einer mit Brucin gekochten verdünnten wässerigen Lösung der Säure krystallisirt auch ein Brucinsalz, in weissen, in Wasser und heissem Alkohol leicht löslichen Warzen vom Schmelzp. 120 bis 123°. — Das Lakton $C_7H_{12}O_6$ krystallisirt in schönen weissen Nadeln, die bei 162° sintern und bei 168° schmelzen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether, zeigt für $c = 10$ $\alpha_D^{20} = +83{,}8°$

(FISCHER und PILOTY, B. 23, 3102), und liefert, mit Jodwasserstoff reducirt, hauptsächlich Normal-Heptylsäure; hieraus geht mit Bestimmtheit hervor, dass die Rhamnohexonsäure eine normale Kohlenstoffkette enthält (FISCHER und TAFEL, B. 21, 2173). Die gemässigte Reduction des Laktons mit Natriumamalgam führt, nach der Gleichung $C_7H_{12}O_6 + H_2 = C_7H_{14}O_6$, zu einer neuen Zuckerart $CH_3 . (CHOH)_5 . COH$, der α-Rhamnohexose, welche bei den Hexosen beschrieben werden wird (FISCHER, B. 23, 936; Z. 40, 744; FISCHER und PILOTY, B. 23, 3102 und 3827).

Bei der Oxydation des α-Rhamnohexonsäurelaktons mit 2 Thln. Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,2, bei 40 bis 45°, erhält man, neben anderen nicht näher untersuchten Producten, unter Abspaltung der Methylgruppe eine grössere Menge gewöhnlicher Schleimsäure (FISCHER und MORRELL, B. 27, 382); auf diese wird bei der Beschreibung der d-Galaktose des Näheren eingegangen werden.

Eine stereoisomere β-Rhamnohexonsäure entsteht nach FISCHER und MORRELL (a. a. O.) durch Umlagerung der α-Säure: Man erhitzt 100 g des α-Laktons mit 80 g Pyridin und 500 g Wasser 4 Stunden auf 150 bis 155°, neutralisirt das mit 1 Vol. Wasser verdünnte, und mit 100 g reinem Barythydrat bis zum Entweichen allen Pyridins gekochte Filtrat mit Kohlensäure, entfärbt mit Knochenkohle, und concentrirt, wobei die Hauptmenge der unverändert gebliebenen α-Säure auskrystallisirt. Die Reste derselben entfernt man, indem man aus der mit Wasser verdünnten, kochenden Mutterlauge den Baryt genau mit Schwefelsäure ausfällt, die mit Knochenkohle entfärbte Lösung 30 Minuten mit überschüssigem Cadmiumhydroxyd kocht, nach halbstündigem Durchleiten von Kohlensäure siedend filtrirt, das Filtrat nach zwölfstündigem Stehen zum dünnen Syrup einengt, und diesen nochmals 24 Stunden stehen lässt. Die Mutterlauge enthält nun das Cadmiumsalz der β-Rhamnohexonsäure, das aber nicht krystallisirt, in Wasser und Alkohol von 70 Proc. leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich ist, und sich zur Reindarstellung der Säure nicht eignet. Man zerlegt daher seine Lösung mit Schwefelwasserstoff, kocht die zehnprocentige Lösung der in Freiheit gesetzten Säure mit überschüssigem Brucin, concentrirt und lässt 12 Stunden stehen, rührt die halbfeste Masse mit kaltem, absolutem Alkohol an, filtrirt, trocknet auf Thonplatten, löst in heissem, absolutem Alkohol, entfernt das überschüssige Brucin durch Fällen mit Aether, löst in 10 Thln. heissem, absolutem

Alkohol, und lässt einige Tage stehen. Das reine, nunmehr auskrystallisirende Brucinsalz zerlegt man mit einem Ueberschusse heissen concentrirten Barythydrates, verdampft das Filtrat zur Trockne, entfernt Reste Brucin durch Auskochen mit absolutem Alkohol, löst das Barytsalz in Wasser, zerlegt genau mit Schwefelsäure, und dampft das mit Knochenkohle entfärbte Filtrat zum Syrup ein. Es krystallisirt ein Gemisch von etwas freier Säure und Lakton, das man durch Auskochen mit 20 Thln. Aceton reinigt und umkrystallisirt.

Die freie β-Rhamnohexonsäure ist unbeständig, ihr Calcium-, Baryum- und Cadmiumsalz sind amorph, und ein Bleisalz lässt sich durch Fällen mit zweifach basischem Bleiacetat nicht darstellen; das Brucinsalz bildet krystallinische, kugelige Aggregate vom Schmelzp. 114 bis 118°, und löst sich sehr leicht in Wasser, etwas in Aceton, aber fast gar nicht in Aether; das Phenylhydrazid $C_7H_{13}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$ krystallisirt, nach halbstündigem Kochen mit Phenylhydrazin im Wasserbade, in feinen glänzenden Blättchen, die bei 160° sintern und rasch erhitzt bei 170° unter Gasentwickelung schmelzen, und löst sich leicht in Wasser, wenig in heissem Alkohol, und sehr wenig in heissem Aceton (in 200 Thln.).

Das β-Lakton $C_7H_{12}O_6$, das sich auch direct durch Eindampfen der mit Schwefelwasserstoff zerlegten Lösung des Cadmiumsalzes gewinnen lässt, bildet farblose, glänzende Platten vom Schmelzp. 134 bis 138°, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, und zeigt Rechtsdrehung, $\alpha_D^{20} = +43{,}34°$. Beim Erhitzen mit Pyridin geht es zum Theil wieder in das stereoisomere α-Lakton über, bei der Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung ergiebt es die β-Rhamnohexose (s. diese), und bei der Oxydation mit Salpetersäure, unter Abspaltung der Methylgruppe, die l-Taloschleimsäure (s. bei l-Talose).

### 7. Nachweis und Bestimmung der Rhamnose.

Reine Rhamnose reducirt beim Kochen sofort Kupfer-, Quecksilber- und ammoniakalische Silberlösung, bildet aus Pikrinsäure Pikraminsäure, reagirt aber nicht mit fuchsinschwefliger Säure (Rayman, Bl. II, 47, 668; B. 21, 2046). Mit Schwefelsäure und α-Naphtol giebt sie eine violettblaue, mit Thymol eine carmoisinrothe Färbung (Rayman, a. a. O.). Bei Einhaltung der Vorschrift von Maquenne (C. r. 112, 799) scheidet 1 g Rhamnose 0,15 g Osazon ab.

Die quantitative Bestimmung kann mittelst FEHLING'scher Lösung geschehen, wobei eine Kochzeit von 3 Minuten genügt (WILL, B. 18, 1311); 10 ccm dieser Lösung entsprechen nach WILL 0,0522, nach LIEBERMANN und HÖRMANN 0,0523, nach RAYMAN und KRUIS 0,0524, nach BEREND 0,0526, nach HLASIWETZ und PFAUNDLER 0,0530 g Rhamnose; 20 ccm KNAPP'scher Quecksilberlösung entsprechen nach BEREND 0,0542 g des Zuckers.

Einige genauere Versuche stellte RAYMAN an (Bl. II, 48, 632); hiernach ergeben 43,55, 65,4, 87,1, 130,0 mg Rhamnose-Anhydrid, oder 49,95, 75,0, 99,9, 150,0 mg Rhamnosehydrat, 77,7, 117,4, 160,0, 238,8 mg metallisches Kupfer.

Wie die Pentosen und Pentosane aus dem, bei der Destillation mit Säure entstehenden Furfurol, so lassen sich auch die Methylpentosen und die, wie es scheint in vielen Pflanzentheilen, besonders Samen, enthaltenen Methylpentosane, aus dem Methylfurfurol bestimmen. Um Pentosen und Methylpentosen, bezw. Pentosane und Methylpentosane, nebeneinander zu ermitteln, misst man nach CHALMOT (Am. 15, 276) zunächst die Menge des Furfurols colorimetrisch, was leicht möglich ist, da nur das Furfuranilin ein intensiv rothes Acetat giebt, während das des Methylfurfurols gelb ist, und daher nicht stört; lässt man aber sodann die Lösung der Acetate einige Tage im Lichte stehen, so wird nur das des Furfuranilins zerstört, und wenn man nun ein bis zwei Tropfen Salzsäure zugiebt, so entsteht das gleichfalls intensiv rothe Chlorhydrat des Methylfurfuranilins, welches man hierauf ebenfalls colorimetrisch bestimmen kann. In der Regel geht man von 10 g Substanz aus, erhitzt mit 200 ccm Salzsäure von 1,25 Proc., kocht den unlöslichen Rückstand mit Wasser, trocknet, und destillirt mit 100 ccm Salzsäure von 12 Proc.; das Gemenge von Furfurol und Methylfurfurol behandelt man dann wie angegeben.

## C. Die Chinovose.

Die Chinovose, $C_6H_{12}O_5$ oder $CH_3.(CHOH)_4.COH$, entsteht durch Behandlung ihrer Aethylverbindung, des Chinovits (siehe unten) mit 3 Thln. fünfprocentiger Salz- oder Schwefelsäure am Wasserbade, wobei dieser, binnen etwa $1^1/_2$ Stunden, in Alkohol und Chinovose zerfällt. Verdünnt man sodann mit 1 Vol. Wasser, verdampft den Alkohol, entfärbt mit Knochenkohle, neutralisirt heiss mit Baryumcarbonat, und zieht aus dem eingedickten Filtrate die Reste des Chinovits mittelst Aether aus, so hinterbleibt

die Chinovose als gelblicher, süsslich-bitter schmeckender Syrup, der sich leicht in Wasser und absolutem Alkohol, nicht aber in Aether löst, und stark reducirend ist; Alkalien bewirken Gelbfärbung, vierstündige Destillation mit 20 Thln. 12 procentiger Salzsäure (unter Wasserzusatz) liefert viel $\delta$-Methylfurfurol, und Bromwasser oxydirt zu einer einbasischen Säure. Kocht man 15 Minuten am Wasserbade mit Phenylhydrazin, so erhält man das Osazon $C_6H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2$, das beim Concentriren seiner Lösung in 40 Thln. heissem, absolutem Alkohol auf ein Drittel ihres Volumens, in Büscheln feiner gelber Nadeln krystallisirt; rasch erhitzt, schmilzt es unter Gasentwickelung bei 193 bis 194°, auch giebt es mit rauchender Salzsäure ein Oson, das sich etwas in kaltem Alkohol löst (in 35 bis 40 Thln.), besser in heissem Eisessig, wenig in Aether, Benzol und Chloroform, und gar nicht in Wasser (FISCHER und LIEBERMANN, B. 26, 2415).

Der sogenannte Chinovit, den HLASIWETZ und GILM (A. 111, 188), LIEBERMANN und GIESEL (B. 16, 935; 17, 872), sowie OUDEMANS (B. 16, 2770), durch Zerlegung des in gewissen Chinarinden vorkommenden Chinovins in alkoholischer Lösung mittelst Salzsäure erhalten, und als einen Zucker $C_6H_{12}O_5$ oder $C_6H_{12}O_4$ angesehen hatten, ist in Wirklichkeit Aethyl-Chinovosid, $C_6H_{11}O_5.C_2H_5$, und entsteht erst durch die Einwirkung des Alkohols und der Salzsäure auf die Chinovose (FISCHER und LIEBERMANN, a. a. O.). Er ist eine amorphe, zerfliessliche, hygroskopische Masse, die bei 60° schmilzt und in kleiner Menge bei 300° unzersetzt destillirt, schmeckt anfangs süsslich, dann stark bitter, löst sich, wenn vollständig rein, völlig in absolutem Aether, und wirkt nicht oder kaum reducirend; er zeigt Rechtsdrehung $\alpha_D = +78{,}1^\circ$, ist nicht gährungsfähig, giebt mit Salpetersäure oxydirt viel Oxalsäure, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, und liefert ein Triacetat $C_8H_{13}(C_2H_3O)_3O_5$, das aus Ligroin oder absolutem Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 46° krystallisirt, bei 303° unzersetzt flüchtig ist, sich leicht in Alkohol, Aether und Ligroin, nicht aber in Wasser löst, und durch heisse Alkalien oder Säuren rasch verseift wird. Mit Phenylcarbimid erhielt TESMER (B. 18, 971 und 2606) aus Chinovit eine, in kaltem Alkohol sehr lösliche Verbindung

$$C_8H_{13}O_2.\left(\begin{smallmatrix}H\\C_6H_5\end{smallmatrix}>N.CO_2\right)_3.$$

## D. Methylpentose aus Saccharin.

Durch Reduction des Saccharins aus Glykose (s. diese) wird nach FISCHER (B. 22, 2205; 23, 937) eine Methylpentose erhalten; die Natur derselben ist bisher nicht untersucht, auch ist es nicht bekannt, ob die übrigen Saccharine eines analogen Ueberganges fähig sind *).

---

*) Der sogenannte Pentaerythrit, welcher nach der Gleichung $3\,H.COH + CH_3.COH + 2\,H = C_5H_{12}O_4$ durch Condensation eines Gemisches von Methyl- und Acetaldehyd mittelst Kalkmilch entsteht, gehört nicht zu den Pentosen, sondern hat wahrscheinlich die Constitution $C(CH_2OH)_4$. Er bildet schöne tetragonale Krystalle vom Schmelzp. 250 bis 255°, die in kleiner Menge sublimirbar sind, ist optisch inactiv (auch auf Boraxzusatz), zeigt weder die Jodoform-, noch irgend eine Aldehyd-Reaction, giebt bei der Oxydation keine Essigsäure, sondern nur Kohlen-, Ameisen- und Oxalsäure, sowie Glykolsäure und aldehydartige Körper (Diglykolsäure-Aldehyd $C_4H_6O_3$?), und liefert ein Tetracetat $C_5H_8(C_2H_3O_2)_4$, dessen weisse Nadeln bei 85° schmelzen, sowie ein bei 99 bis 101° schmelzendes Tetrabenzoat. Das Diformacetal bildet grosse Krystalle vom Schmelzp. 50°, die sich leicht in Wasser lösen (SCHULZ und TOLLENS, B. 27, 1894). Die Reduction mit Jodwasserstoff erzeugt kein Amyljodür, sondern mehrere Jodhydrine, u. A. $C_5H_{10}J_2O_2$ (weisse Krystalle, Schmelzp. 130°), $C_5H_9J_3O$ (weisse Nadeln, Schmelzp. 62°), $C_5H_8J_4$ (weisse Blätter, Schmelzp. 225°); beim Erhitzen mit Bromphosphor entsteht das entsprechende Tri- und Tetrabromhydrin, deren Krystalle bei 60° bezw. 154 bis 156° schmelzen. Der Pentaerythrit steht demnach in keiner Beziehung zu den Zuckerarten (TOLLENS und WIEGAND, A. 265, 316; RAVE und TOLLENS, A. 276, 58). Als Derivate desselben lassen sich einige Producte auffassen, die RAVE und TOLLENS (A. 276, 69) aus Methylaldehyd und Lävulinsäure (siehe diese), sowie HOSAEUS (A. 276, 75 und 79) aus Methylaldehyd und Propionaldehyd, bezw. aus Methylaldehyd und Brenztraubensäure erhielten; es sind dies das Lakton der Formaldehyd-Lävulinsäure

$$(CH_2OH)_3{\equiv}C.\overset{\overset{O}{\overbrace{CH_2\;\;CH_2}}}{\underbrace{CH{-}C}_{O}}.CH_2.CO,$$

das Pentaglycerin $(CH_2OH)_3{\equiv}C.CH_3$, und das Lakton der Formaldehyd-Brenztraubensäure

$$(CH_2OH)_2{=}C\begin{cases}CH_2{-}{-}O\\ \quad\quad\;\;|\\ CHOH{-}CO.\end{cases}$$

Die, dem Pentaglycerin entsprechende Muttersubstanz, $(CH_2OH)_3{\equiv}C.H$, erhielten TOLLENS und RAVE (A. 276, 58) als Nebenproduct bei der Darstellung des Pentaerythrits, in kleinen, in Alkohol ziemlich löslichen Krystallen vom Schmelzp. 184 bis 190°. Zu der nämlichen Gruppe von Verbindungen gehören die Condensationsproducte aus Formaldehyd und Isobutyraldehyd bezw. Aceton, nämlich das Pentaglykol $(CH_3)_2.C.(CH_2OH)_2$, bezw. das Anhydrid des Enneaheptits $C(CH_2OH)_3.CHOH.C.(CH_2OH)_3$ (APEL und TOLLENS, B. 27, 1087).

Dritter Abschnitt.

# Hexosen und Methylhexosen.

## I. Aldo-Hexosen.

### A. Die Glykose (Rechts-Glykose, d-Glykose, Traubenzucker, Dextrose, Stärkezucker, Krümelzucker).

#### 1. Vorkommen und Entstehung, Darstellung, Formel, Synthese.

Vorkommen und Entstehung. Obwohl die Glykose im Pflanzenreiche jedenfalls ausserordentlich weit, vielleicht sogar ganz allgemein verbreitet ist, so findet sich doch der Beweis, dass der in bestimmten Fällen beobachtete reducirende Zucker gerade Traubenzucker sei, nur selten erbracht; häufig nämlich, z. B. im Safte der süssen Früchte, wird die Glykose von ihren Isomeren, besonders von Fruktose (Fruchtzucker, Lävulose), in grosser, oft gleicher oder fast gleicher Menge begleitet, ausserdem ist zuweilen noch Rohrzucker oder eine andere Zuckerart vorhanden, und durch diese und ähnliche Umstände wird ihre Abscheidung und Erkennung schwierig oder mühsam.

Mit mehr oder weniger Sicherheit ist Traubenzucker in den verschiedensten pflanzlichen Organen und Substraten nachgewiesen worden. Rinde, Holz und Mark vieler Laubbäume enthalten ihn in ihren abgestorbenen Gewebselementen, deren Protoplasma geschwunden ist, vermuthlich als Rest der herbstlichen Stoffwanderung (Fischer, Bot. Ztg. 46, 405). Im Honigthau der Linde, sowie in der Manna der Esche, der Eiche, und anderer Bäume, findet er sich neben Mannit und Rohrzucker (Biot, A. ch. III, 7, 351; Hooper, Chz. 14, R. 343; Flückiger, A. ph. III, 232, 311), im Frühjahrssafte der Hainbuche und Birke neben Fruktose (Hornberger, Centr. 88, 183). In den Blättern und Reben des Weinstockes überwiegt er etwa von der zwölften Vegetations-

woche an bis zum Beginne der Reifezeit (Roos und Thomas, C. r. 114, 593); der frische Most verschiedener französischer Trauben zeigt 19,5 Proc., der rheinischer 18 bis 24 Proc., der nord-, mittel- und süditalienischer 18,5, 21,2 und 23,5 Proc., der australischer 24,2 Proc., und der californischer 25,2 bis 30,0 Proc. Glykosegehalt, und letzterer erstarrt daher, beim Eindampfen, zu einem festen Zuckerkuchen (Roberts, N. Z. 20, 179; Kulisch, Z. ang. 1893, 479); in italienischen Rosinen fand Ravizza (Centr. 87, 128) 53 Proc., in Samos-Rosinen Strohmer (Ö., 20, 368; 23, 495) 58 bis 61 Proc. Glykose, ebenso Sestini (Bl. II, 7, 236) in Korinthen 54 Proc., in getrockneten Pflaumen 32 Proc., und in getrockneten Feigen 48 Proc.

Der unreife Süssmais und die unreife Zuckerhirse enthalten an Glykose, neben Rohrzucker, 18 bis 20 Proc. (Meunier, Z. 30, 245), der Klebreis und die Klebhirse 4 bis 5 Proc. der Trockensubstanz ihrer Früchte (Dafert, L. J. 1886, 259). Im unreifen Zuckerrohre findet sich, nach Winter (Z. 38, 780), sowohl in den Stengeln als in den Blättern, nur Trauben- und kein Fruchtzucker, — was indess Analysen von Wiley (S. C. 21, 484) als nicht allgemein gültig erscheinen lassen; aber auch nach Beeson (Am. 16, 457) ist nur Glykose das erste Assimilationsproduct des Rohres. Die Aehren der Getreidearten führen vor Eintritt der Reifezeit erhebliche Mengen Glykose (15 Proc. und mehr ihrer Trockensubstanz), geben dieselbe aber während des Reifeprocesses vollkommen an die Körner ab, die sie unmittelbar in Stärke umwandeln und aufspeichern (Balland, C. r. 106, 1610; A. ch. VI, 16, 212); es stimmt hiermit überein, dass das Getreide selbst in vielen Fällen keinen fertig gebildeten Traubenzucker enthält (Asbóth, Chz. 12, 25). Keimendes Getreide, sowie Malz, besonders sogenannte hochgemälzte Gerste, zeigt aber, neben Rohrzucker, Maltose (?), und Fruktose, stets bedeutende Mengen (3 Proc. und mehr) Glykose auf (O'Sullivan, Chz. 9, 1806; Centr. 90b., 184; Jalowetz, Chz. 18, R. 39), und diese ist daher stets im kalten wässerigen Malzauszuge, sowie in der Bierwürze mit Bestimmtheit nachweisbar (Lintner, Chz. 14, 1673).

Viel Traubenzucker ist auch in manchen Blüthen vorhanden, z. B. in denen der Arnica montana (Börner, Centr. 92b., 620), und in denen gewisser Korbblüthler, deren Hüllschuppen ihn häufig sogar in krümeligen Massen oder krystallisirten Klümpchen fest abscheiden (Kerner, „Pflanzenleben“, Lpz. 1891, II, 168 und 243). Reine Glykose, und zwar 7 bis 8 Proc. der Safttrockensub-

stanz, führen die Früchte der Schneebeere (HERMANN und TOLLENS, Z. 35, 482), sowie die Hagebutten (BAUER, Chz. 15, 883).

In den Keimen der Kartoffelknollen fand SELIWANOFF (L. V. 34, 414) neben 3,45 Proc. Rohrzucker 8,43 Proc. Traubenzucker, und in unreifen Kartoffeln traf GIRARD ähnliche Mengen an (C. r. 108, 602), die bei Eintritt der Reifezeit in Stärke übergehen; dasselbe ist bei unreifen Bohnen der Fall, welche, ebenso wie Bohnenkeime, häufig beträchtliche Procentsätze Glykose aufweisen (MENOZZI, Centr. 88, 377).

Ferner ist noch Traubenzucker aufgefunden worden: in der Kalmuswurzel (THOMS, B. 21, 1917); in den Heidelbeerblättern (VOSWINKEL, Chz. 17, R. 69); in manchen frischen, oder bei niedriger Temperatur getrockneten Pilzen, z. B. denen der Gattung Lactarius (BOURQUELOT, Chz. 15, R. 186); in den Lein-, Raps-, Cocos- und Palm-Kuchen (BURKHARD, N. Z. 17, 206) u. s. w.

Ausser in freiem Zustande findet sich Glykose auch als Bestandtheil der Glykoside, einer weit verbreiteten Gruppe von Pflanzenstoffen, welche als Aether der Zuckerarten zu betrachten sind, und durch Einwirkung von Säuren, Fermenten, und Enzymen, oder durch Elektrolyse, gespalten werden können. Von folgenden Körpern dieser Classe wird angegeben, dass sie hierbei wirklich Traubenzucker liefern:

Absynthiin, $C_{15}H_{20}O_4$, giebt Glykose und andere Producte (SENGER, A. ph. 230, 94).

Aesculin, $C_{15}H_{16}O_9$, giebt Glykose und Aesculetin (SCHUNCK und MARCHLEWSKI, A. 278, 349).

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, giebt Glykose, Blausäure, und Benzaldehyd (SCHMIDT, A. 119, 92).

Angosturaglykosid giebt Glykose und andere Producte (BECKURTS und NEHRING, A. ph. 229, 591).

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, giebt Glykose und Hydrochinon (KAWALIER, A. 84, 356).

Chionanthin, $C_{22}H_{18}O_{10}$, giebt Glykose und andere Producte (SCHULZ, Centr. 93 b., 866).

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8$, giebt Glykose und Coniferylalkohol (TIEMANN und REIMER, B. 8, 516).

Convolvulin, $C_{32}H_{62}O_{16}$, giebt Glykose, Methyläthylessigsäure, und Pentadecylsäure (TAVERNE, Centr. 95, 56).

Croceïn, $C_{44}H_{70}O_{28}$, giebt Glykose und Crocetin (FISCHER, B. 21, 989).

Fraxin, $C_{32}H_{36}O_{20}$, giebt Glykose und Fraxetin (ROCHLEDER, W. 48, 236).

Gaultherin, $C_{14}H_{18}O_8$, giebt Glykose und Salicylsäure-Methyläther (SCHNEEGANS und GEROCK, A. ph. 232, 437).

Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$, giebt Glykose und Irigenin (DE LAIRE und TIEMANN, B. 26, 2010).

Jalapin, $C_{34}H_{56}O_{16}$, giebt Glykose und Jalapinolsäure (POLECK und SAMELSON, Centr. 84, 813; 92b., 787).

Kakaoglykosid giebt Glykose, Kakaoroth, und Theobromin (HILGER und LAZARUS, Centr. 92b., 787).

Kolanussglykosid giebt Glykose, Kolaroth, und Caffeïn (KNEBEL, Centr. 92, 602).

Lupinin, $C_{29}H_{32}O_{16}$, giebt Glykose und Lupigenin (SCHULZE und BARBIERI, B. 11, 2200).

Methylarbutin, $C_{13}H_{18}O_7$, giebt Glykose und Methylhydrochinon (SCHIFF, A. 206, 159; HABERMANN, M. 4, 753).

Myronsäure, $C_{20}H_{18}KNS_2O_{10}$, giebt Glykose, Allylsenföl, und Kaliumbisulfat (WILL und KÖRNER, A. 125, 257).

Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10}$, giebt Glykose und Phloretin (STAS, A. 30, 200).

Piceïn, $C_{14}H_{18}O_7$, giebt Glykose und Piceol (TANRET, C. r. 119, 80).

Populin, $C_{20}H_{22}O_8$, giebt Glykose, Benzoësäure, und Saliretin (LIPPMANN, B. 12, 1648).

Rebenfarbstoffglykosid, giebt Glykose und andere Producte (SCHUNCK und MARCHLEWSKI, B. 27, 487).

Ruberythrinsäure, $C_{26}H_{28}O_{14}$, giebt Glykose und Alizarin (LIEBERMANN und BERGAMI, B. 20, 2241).

Rubiadinglykosid, $C_{21}H_{20}O_9$, giebt Glykose und Rubiadin (SCHUNCK und MARCHLEWSKI, N. 67, 299; 69, 70).

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, giebt Glykose und Salicylalkohol (SCHMIDT, A. 119, 92).

Sinalbin, $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$, giebt Glykose, Sinalbinsenföl, und Sinalbinbisulfat (WILL und LAUBENHEIMER, A. 199, 50).

Sinigrin = Myronsäure, s. diese.

Solanin, $C_{43}H_{41}NO_{16}$, giebt Glykose und Solanidin (ZWENGER und KIND, A. 118, 129).

Syringin, $C_{17}H_{24}O_9$, giebt Glykose und Methoxyl-Coniferylalkohol (KÖRNER, Centr. 88, 1098).

Turpethin, $C_{76}H_{128}O_{36}$, giebt Glykose, Turpethol, und Isobuttersäure (KRAMER, Centr. 93, 311).

Der Beweis, dass der gebildete Zucker reiner Traubenzucker ist, lässt aber auch bei den aufgezählten Glykosiden noch mannigfache Zweifel zu, um so mehr als sogar die, auf Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften beruhenden Schlussfolgerungen einiger Forscher, später zuweilen wieder als unzutreffend bestritten wurden. So z. B. ist nach LIEBEN (Chz. 13, 781) der Zucker des Solanidins, entgegen ZWENGER und KIND, keine Glykose, da er ein viel schwächeres Drehungsvermögen hat, und bei der Oxydation keine Zuckersäure liefert; nach FIRBAS (M. 10, 554) zeigt dieser Zucker bei 20° $\alpha_D = +28{,}6°$, und giebt ein in Alkohol lösliches Osazon vom Schmelzp. 199°, ist also keinenfalls Glykose, aber es scheint neben ihm auch noch Glykose vorhanden zu sein. Umgekehrt wieder besteht der Zucker des Crocins, den QUADRAT (J. pr. I, 101, 65) und KAYSER (B. 17, 2228) als eine eigenthümliche Zuckerart, Crocose genannt, betrachteten, nach FISCHER (B. 21, 989), sowie nach SCHUNCK und

MARCHLEWSKI (A. 278, 349), mindestens zu einem grossen Theile aus Glykose; dieser Schluss stützt sich allerdings allein auf einen Vergleich der Phenylhydrazinverbindungen, und ist daher, wie in allen derartigen Fällen, keineswegs unumstösslich. Wie man sieht, bedarf also dieses ganze Gebiet neuer, gründlicher Durchforschung.

Glykoside, die neben Traubenzucker auch noch Rhamnose enthalten, sind Hesperidin, Isohesperidin, und Naringin (s. bei Rhamnose); das Digitonin, ein Bestandtheil des käuflichen Digitalins, zerfällt bei der Hydrolyse in Digitogenin, Glykose, und Galaktose (KILIANI, B. 23, 1555; 24, 339); in ähnlicher Weise liefern zweifellos andere Glykoside auch noch andere Zuckerarten, so dass viele der, als Spaltungsproducte von Glykosiden beschriebenen Zucker, vermuthlich gar nicht einheitlicher Natur waren.

STRECKER hat angegeben (A. 81, 248; 90, 340), dass die Galläpfelgerbsäure ein Glykosid sei, und bei der Hydrolyse, welche nach VAN TIEGHEM auch durch die Enzyme einiger Schimmelpilze, z. B. Aspergillus niger und Penicillium glaucum, bewirkt werden soll, Gallussäure und Traubenzucker liefere, und BUIGNET (C. r. 51, 894) fand das Drehungsvermögen des letzteren ebenso gross, wie das der gewöhnlichen Glykose; desgleichen wurde die Eichenrinden-Gerbsäure als Glykosid angesehen. Nach LÖWE (F. 20, 208) und ETTI (M. 3, 512) ist sie dies jedoch sicher nicht, womit es auch übereinstimmt, dass beim Kochen mit verdünnten Säuren keine Lävulinsäure entsteht (TOLLENS und WEHMER, B. 19, 708); da sich aber aus Gerbextracten mittelst Phenylhydrazin die Osazone des Traubenzuckers und Fruchtzuckers isoliren lassen (BÖTTINGER, A. 259, 125), so scheinen diese Zucker, oder ihnen nahestehende Stoffe, z. B. das von ETTI in der Eichenrinde nachgewiesene Lävulin (B. 14, 1826), von vornherein neben den Gerbstoffen vorhanden zu sein; für die Eichenrinden-Gerbsäure hat dies BÖTTINGER nachgewiesen (B. 14, 1598), ebenso für die Kaffeegerbsäure. Ferner sollen noch zusammen mit Glykose vorkommen, oder sogar solche abspalten: die Filixgerbsäure (MALIN, A. 143, 276), die Granatgerbsäure (REMBOLD, A. 143, 285; FRIDOLIN, B. 17, R. 487), die Ratanhiagerbsäure (GRABOWSKI, A. 143, 274), die Rheumgerbsäure (KUBLY, Z. ch. 1868, 308) u. s. f.; genaues ist jedoch in dieser Hinsicht nicht bekannt, auch sind die von BÜSGEN (Centr. 90, 397) vermutheten genetischen Beziehungen zwischen Gerbstoffen und Zuckerarten noch ebenso problematisch,

wie die von WAAGE (Centr. 91, 1041) vorausgesetzten ätherartigen Verbindungen der Gerbsäure und verwandter Säuren mit Zucker und Phloroglucin.

Nach ERDMANN (A. Spl. 5, 224) sollte Glykose, neben Lignose, bei der Hydrolyse des gereinigten Tannenholzes entstehen, und zwar gemäss der Gleichung $C_{30}H_{46}O_{21} + 2H_2O = C_{18}H_{26}O_{11} + 2C_6H_{12}O_6$; schon BENTE fand diese nicht zutreffend (B. 8, 478), und neueren Forschungen gemäss erscheint es unzweifelhaft, dass die Glykose aus der Cellulose des Tannenholzes entstand, und dieses eine andere zuckerbildende Gruppe nicht enthält, so dass ERDMANN's Beobachtung auf Irrthum beruht (LANGE, H. 14, 217). Auch die sog. Glykodrupose, die nach ERDMANN (A. 138, 7) der Hauptbestandtheil der in den Birnen vorkommenden Concretionen ist, und gemäss der Gleichung $C_{24}H_{36}O_{16} + 4H_2O = C_{12}H_{20}O_8 + 2C_6H_{12}O_6$ in Drupose und Traubenzucker zerfallen soll, dürfte, insofern ihre Existenz überhaupt sicher steht, nicht von wirklich glykosidartiger Natur sein, vielmehr den Traubenzucker erst in Folge eines tieferen chemischen Eingriffes abspalten.

Vermöge eines solchen, zunächst durch Säuren, Fermente, oder gewisse Enzyme vermittelten Eingriffes, entsteht Glykose auch aus vielen zusammengesetzten Zuckerarten (Rohrzucker, Maltose, Isomaltose, Raffinose u. s. f.), aus gewissen Pektinkörpern, und aus Cellulose, Stärke, Glykosan, Dextrin, Dextran, Trehalum, und ähnlichen Stoffen. Insoweit diese Reactionen zur Darstellung der Glykose dienlich sind, werden sie weiter unten noch ausführlicher besprochen werden.

Was die Stärke betrifft, so scheint es, dass bei der Einwirkung von Säuren, primär, wenn auch häufig in einem sehr rasch vorübergehenden Stadium, Maltose oder Isomaltose, vielleicht auch Dextrine, gebildet werden, die dann weiterhin in Traubenzucker übergehen, und dass diese Umsetzung erst in Folge des Auftretens von Rückbildungs- oder Reversionsproducten einen verwickelten Charakter erhält (DUBRUNFAUT, A. ch. III, 21, 178; MUSCULUS und GRUBER, C. r. 56, 1549; MUSCULUS und MERING, H. 2, 403; MUSCULUS, J. pr. II, 28, 502; EFFRONT, Mon. IV, 1, 513; LINTNER, Z. ang. 1892, 239). Näheres über dieselbe soll bei Besprechung der Maltose mitgetheilt werden. Aehnlich wie Säuren wirken auch einige andere Reagentien; insbesondere wird durch Wasserstoffsuperoxyd etwas Glykose gebildet (ASBÓTH, Chz. 16, 1650), sowie auch durch einige Superoxyde, z. B. Baryumsuperoxyd (CHANDELON, B. 17, 2150).

Zahlreich und ausserordentlich verbreitet sind die Enzyme, denen eine directe Verzuckerung der Stärke zugeschrieben wird, z. B. die des arabischen Gummis, der Kleie, des Wickens, des Hanfes, des Leines, der Sojabohne, der Kolanuss, und der verschiedensten anderen Phanerogamen (GORUP-BESANEZ, B. 7, 1478 und 8, 1510; REINITZER, H. 14, 452; WOOD und WILCOX, Centr. 93b., 214; KOSMANN, Bl. II, 27, 251; HILGER, Centr. 93b., 695; STINGL und MORAWSKI, M. 7, 183; BÉCHAMP, Bl. III, 9, 45; KRAUCH, L. V. 23, 77; BRASSE, C. r. 99, 878 und 100, 454; MORRIS und BROWN, S. 53, 604). Unter den Schimmelpilzen, welche derartige Enzyme ausscheiden, sind zu nennen: Aspergillus niger, Penicillium glaucum, Eurotium Aspergillus glaucus (DE BARY), Aspergillus Oryzae (BÜSGEN, Chz. 9, 1981; COHN, Ö. 20, 332; KELLNER, MORI und NAGAOKA, H. 14, 297 und Chz. 19, 97; EYKMAN, Centr. 94b., 615), Amylomyces Rouxii (CALMETTE, Chz. 16, R. 314), Chlamydomucor Oryzae und Rhizopus Oryzae (WENT und PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 1043), ferner Mucor erectus (HANSEN), Mucor alternans, Mucor racemosus, und einige andere Mucorarten, bei denen aber nicht die Mycel-, sondern nur die kugelige Hefenform wirksam ist (GAYON und DUBOURG, C. r. 103, 885; A. a. 1887, 419); unter den eigentlichen Bakterien mindestens 20 von FERMI (Centr. 93, 103), sowie von CAVAZZANI untersuchte Arten (Centr. 93b., 217); unter den Bakterien: Bac. ramosus und der sogenannte Heubacillus (FERMI, Centr. 90, 538), Bac. maïdis (CAVAZZANI, Centr. 94, 162), Bac. suaveolens (SCLAVO und GOSIO, Centr. 91b., 253), Bac. pluviatilis (GRIFFITHS, Bl. III, 7, 332), Bac. amylobacter (VILLIERS, C. r. 113, 144), Granulobacter butyricus und saccharobutyricus (BEYERINCK, Centr. 93b., 690), sowie einige Bacillen, die in der Mundhöhle, dem Darmcanal, und den Fäkalstoffen angetroffen werden (VIGNAL, C. r. 105, 311; JAKSCH, H. 12, 116), ferner viele Vibrionen, z. B. Vibrio Koch (MARCANO, C. r. 95, 856; BITTER, Centr. 87, 69), und verschiedene Clostridium-Arten.

Nach KOSMANN, BROWN und MORRIS, sowie nach AMTHOR (H. 12, 64) vermögen auch mehrere Basidiomyceten und Flechten, sowie einige Saccharomyceten, z. B. Sacch. pastorianus, Enzyme auszuscheiden, welche Stärke hydrolisiren und verzuckern, und während der Gährung üben sie auch eine solche Thätigkeit aus.

Direct verzuckernde Enzyme thierischen Ursprunges sind jene des Serums von menschlichem und thierischem Blut und Lymphe (BIAL, Pf. 52, 137; 53, 157; RÖHMANN, B. 25, 3654), der

Frauenmilch (Béchamp, C. r. 96, 1508), des frischen thierischen Protoplasmas (Fokker, C. r. 106, 1624), des normalen Harnes (Hoffmann, Pf. 41, 148), sowie insbesondere die der Schleimhaut aus den oberen Parthieen des Dünndarmes verschiedener Säugethiere, und die des Darmsaftes aus der Thiery'schen Fistel (Röhmann, Pf. 41, 411; Grünert, Centr. f. Phys. 5, 285; Bastianelli, Centr. 90 b., 588). — Aehnlich wirkende Enzyme bilden auch gewisse Pilzthiere und Mikrozymen (Béchamp, Chz. 16, 1922).

Ob alle diese pflanzlichen und thierischen Fermente die Stärke wirklich unmittelbar und ausschliesslich, oder wenigstens vorwiegend in Glykose überführen, ist nur bei einzelnen derselben, z. B. denen des Blutes und der Lymphe, mit einiger Bestimmtheit bejahend entschieden, zumeist aber noch sehr fraglich; mit Gewissheit ist es jedoch bekannt, dass die eigentliche Diastase, das wesentliche Enzym des Malzes, aus der Stärke nicht Traubenzucker giebt, sondern allein Maltose, welche sich mittelst Diastase nicht in Traubenzucker umwandeln lässt (Dubrunfaut, A. ch. III, 21, 178; Schulze, B. 7, 1047; Brown und Heron, A. 199, 201). Einige widersprechende Angaben erklären sich vermuthlich dadurch, dass Gerste, Weizen, Mais, und vielleicht noch mehrere Getreidearten, ein zweites Enzym, eine sog. Glykase, enthalten, welche in der That Stärke in Traubenzucker umzusetzen vermag, und zuweilen neben Diastase, in wechselnder Menge, in die wässerigen Auszüge übergeht (Lintner, Chz. 16, R. 160). Bereits Cuisinier (S. ind. 27, 226 und 241; Z. 36, 276) bemerkte, dass der, bei etwa 35° bereitete wässerige Auszug von Malz, oder ungekeimter Gerste die Stärke zwar nur allmählich löse, sie aber dann rasch und vollkommen in Traubenzucker verwandle, und schloss hieraus auf das Vorhandensein zweier Enzyme, der Glykase, welche wesentlich aus bereits verflüssigter Stärke Glykose, und der Maltase, welche aus fester Stärke lösliche, und aus dieser Maltose und Dextrin bilde. Geduld beobachtete ebenfalls (Centr. 91 b., 323), dass die Glykase der ungekeimten und gekeimten Getreidekörner theilweise in kaltem Wasser löslich sei, und Stärke, bei 50 bis 60° aber auch Maltose und alle Dextrine, vollständig in Traubenzucker überführe. Aehnliche, Stärke nicht verflüssigende, bereits gelöste aber verzuckernde Enzyme fand auch Lintner in den ungekeimten Körnern der Gerste und des Weizens auf (Chz. 10, R. 190; Centr. 89, 77).

Die Möglickeit der Ueberführung von Cellulose in Glykose war bereits Gay-Lussac und Braconnot (A. ch. II, 12, 172) be-

kannt; PAYEN (C. r. 18, 271; 48, 210), sowie BLONDEAU (A. ch. III, 68, 462) erforschten den Vorgang näher, und Ersterer erhielt z. B. durch 12stündiges Kochen von 1 Thl. Tannenholz, 4 Thln. Wasser, und 0,4 Thln. Salzsäure, aus je 100 Thln. wasserfreien Holzes 21,3 Thle. Traubenzucker; durch höhere Temperatur (180 bis 200°) und gesteigerten Druck wird die Reaction beschleunigt, wie MELSENS, unter Anwendung zwei- bis dreiprocentiger Schwefelsäure, fand. Aus Tannenholz und Sulfitcellulose kann man auf diese Weise leicht mehrere Procente reinen Traubenzuckers gewinnen (LINDSEY und TOLLENS, A. 267, 230). Entgegen den, lange Zeit hindurch allgemein angenommenen Vorstellungen, verhalten sich aber nicht alle Arten Cellulose übereinstimmend; die, von der inkrustirenden Materie befreite Cellulose ist nämlich, selbst bei einer gegebenen Pflanzensubstanz, keineswegs immer einheitlich, ferner ist die, als Reservestoff abgelagerte sogen. Reserve-Cellulose, nicht mit jener identisch, welche das feste Gerüst der Zellen bildet (WIELER, L. V. 32, 363; HOFFMEISTER, L. J. 17, 2 und L. V. 39, 461). Nach den eingehenden Untersuchungen von SCHULZE (B. 23, 2579; 24, 2277; H. 16, 386 und 19, 38) und von WINTERSTEIN (H. 17, 391) hat man wesentlich zwei Hauptformen zu unterscheiden, die echten Cellulosen und die Hemicellulosen. Zu den echten, durch verdünnte (ein- bis zweiprocentige) Säuren schwer angreifbaren Cellulosen, gehören z. B. die der Lupinen- und Erbsen-Samen, der Lupinensamen-Schalen, die der Weizenkleie, der Kaffeebohnen, der Cocosnuss, des Rothtannenholzes, des Roggenstrohes, des Rothklees, der Sesamkuchen, und der Baumwolle; diese elf Cellulosen sind Glykocellulosen, d. h. sie geben bei der Verzuckerung ausschliesslich oder ganz vorwiegend Traubenzucker, den man aus mehreren derselben in reinster Form und krystallisirt abscheiden kann. Galaktose entsteht dabei nicht, Mannose hin und wieder (aus Kaffeebohnen-, Cocosnuss-, Sesamkuchen-Cellulose), Arabinose und Xylose ziemlich häufig (aus Lupinensamen-, Erbsenschalen-, Roggenstroh-, Rothklee-Cellulose), jedoch meist in kleinen Mengen; diese Cellulosen verhalten sich also wie gemischte Anhydride, in denen aber der Glykose-liefernde Bestandtheil meistens weitaus überwiegt, wie denn überhaupt die Glykocellulose, welche nach GILSON (Centr. 93b., 531) auch in Sphärokrystallen gewonnen werden kann, die verbreitetste und in allen anderen fast stets mit enthaltene Cellulose ist. — Die, durch verdünnte Säuren leicht angreifbaren Hemicellulosen, die auch lösliche Cellulosen genannt

werden, nach HOFFMEISTER (L. V. 39, 461) aber besser als Cellulosegummi zu bezeichnen wären, sind in kalter fünfprocentiger Natronlauge ziemlich leicht, in heissen verdünnten Lösungen der Alkalien und Erdalkalien sehr leicht löslich, werden durch Säuren wieder ausgefällt, und verhalten sich gegen Jod-Reagentien und Kupferoxydammoniak wie die echten Cellulosen. Derartige Hemicellulosen enthalten zahlreiche Samen, z. B. die der Erbse, Bohne, Sojabohne, gelben und blauen Lupine, der Kaffeebohne, der Dattel, der Cocos- und Palm-Nüsse, der Kresse, Päonie, und Balsamine, u. s. f. Mit verdünnten organischen und mineralischen Säuren behandelt, geben die Hemicellulosen sehr leicht 25 bis 56 Proc. ihres Gewichtes ab, und liefern dabei meist gleichzeitig mehrere Zucker, und zwar neben Glykose auch viel Galaktose, Mannose, Arabinose, Xylose, u. s. f., zuweilen auch sogen. pflanzliches Amyloid. Die Cellulosen des Tannen- und Buchenholzes, der Weizenkleie, des Rothklees, des Kaffees, und des Lupinensamens, ergeben nach WINTERSTEIN (H. 17, 391) bei einstündigem Kochen mit Schwefelsäure (von 1,25 bezw. 5 Proc.) 1,56 bis 2,96 bezw. 4,29 bis 8,39 Proc. Verlust, bei halbstündigem Stehen mit Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. bei 60° C. 3,43 bis 6,99 Proc., und bei viertägiger Behandlung mit Natronlauge von 5 bezw. 10 Proc. in der Kälte, 3,96 bis 17,38 bezw. 31,10 bis 45,05 Proc.; waren sie aber vorher längere Zeit getrocknet, z. B. 48 Stunden bei 105°, oder standen sie mit fünfprocentiger Natronlauge in Berührung, so sind sie erheblich leichter angreifbar.

Von den echten Cellulosen ist besonders sorgfältig die der Baumwolle untersucht; FLECHSIG verzuckerte 250 g derselben mit 1250 g reiner Schwefelsäure von 75 Proc. Anhydridgehalt, und erhielt als Endproduct reine krystallisirte Glykose (H. 7, 523); nach VOSWINKEL und LINK entsteht aber auch etwas Xylose (B. 24, 2285). Statt der Schwefelsäure kann man auch concentrirte Salzsäure oder starke Chlorzinklösung verwenden (BRACONNOT, A. 12, 172; BÉCHAMP, A. 100, 367); die mittelst Salpeterschwefelsäure erzeugte Schiessbaumwolle soll, beim Stehen im Sonnenlichte, oder beim Erwärmen im Wasserbade auf 50°, eine allmähliche, tiefere Zersetzung erleiden, und dabei, neben Stickstoffdioxyd, Ameisensäure, Oxalsäure, und Gummi, auch eine erhebliche Menge (14 Proc.) Traubenzucker liefern (LUCA, C. r. 59. 487; MUNROË, N. 49, 259).

Aus krystallisirter Cellulose erhält man bei der Hydrolyse nur Glykose (GILSON, Chz. 17. R. 280 und Chz. 19, R. 6), ebenso

nach Dreyfus (H. 18, 358), und nach Winterstein (H. 19, 521), aus der Cellulose fast aller höheren Pilze, sowie aus jener der Bakterien; Pentosen treten bloss bei Letzteren, und zwar nur ganz vereinzelt auf.

Gewisse zarte pflanzliche Cellulosen werden schon durch Eisessig bei 65°, durch Kochen mit Wasser im Dampftopfe, ja selbst durch Kochen bei gewöhnlichem Drucke verzuckert (Hoffmeister, L. J. 17, 239). Reines schwedisches Filtrirpapier giebt, mit Wasser längere Zeit auf 200° erhitzt, Glykose (Mulder, J. pr. I, 32, 336; 39, 950); durch höheren Druck wird diese Umsetzung beschleunigt (Tauss, D. 273, 276), und man kann so auch aus verschiedenen Hölzern, selbst aus Eichenholz, grössere Mengen Glykose gewinnen.

Enzyme, welche Cellulose zu verzuckern vermögen, sind ebenfalls beschrieben worden; nach Brown (N. 65, 115) tritt ein solches beim Keimen der Gerste und anderer Körnerfrüchte auf, nach Ketel (Apoth. Ztg. 1892, Nr. 71) findet sich ein ähnliches zuweilen im Honig; bei der von Hoppe-Seyler beobachteten Methan-Gährung der Cellulose durch Bacillus amylobacter (H. 10, 401), wird dieselbe zunächst vielleicht nicht nur gelöst, sondern auch wirklich verzuckert. Nach Wortmann (H. 6, 150) und nach Zopf enthalten vermuthlich zahlreiche Pilze derartige Enzyme, aber auch in höheren Pflanzen dürften sie weit verbreitet sein.

Unter den Substanzen vegetabilischen Ursprunges, welche Traubenzucker zu liefern vermögen, seien ferner noch hervorgehoben:

1. Das Lichenin $C_6H_{10}O_5$ (auch Moosstärke genannt) und das Isolichenin des isländischen Mooses und verwandter Moose (Bauer, J. pr. II, 34, 46; Stenberg und Klason, B. 19, 2541; Hönig und Schubert, M. 8, 452; Errera, C. r. 101, 253; Nilson, Centr. 93 b., 942).

2. Die eigenthümliche, leicht und völlig verzuckerbare Cellulose einiger Lebermoose (Stenberg und Klason, B. 19, 2541; N. Z. 17, 257), sowie das Paradextran $C_6H_{10}O_5$ des Steinpilzes (Winterstein, B. 26, 3098; und H. 19, 521).

3. Die dextrinartigen Stoffe, welche in manchen Naturweinen, und bisweilen zu 6 bis 9 Proc. im Honig vorkommen (List, Chz. 14, 804; Amthor und Stern, Z. ang. 1889, 575; Raumer, Z. ang. 1889, 606, und F. 33, 397).

4. Das Everniin, der Schleim der Flechte Evernia Prunastri (Stüde, A. 131, 241), ferner der Schleim der Laminaria-Alge

(BAUER, B. 22, 618), der Schleim der Lein- und der Flohsamen (BAUER, J. pr. II, 30, 367 und N. Z. 14, 162; L. V. 40, 480), und möglicherweise auch der Quittenschleim (BAUER, L. V. 39, 469; TOLLENS, Z. 41, 981).

5. Das sog. pflanzliche Glykogen, dessen Identität mit dem später noch zu besprechenden thierischen zwar sehr wahrscheinlich, aber noch nicht gewiss ist. Es findet sich als weit verbreiteter, die Hauptform des plastischen Materiales darstellender Reservestoff in vielen Pilzen, Mucorarten und Basidiomyceten (ERRERA, C. r. 101, 253), ferner auch in langsam und auf zuckerreichem Nährboden wachsender Hefe (ERRERA und LAURENT, Centr. 88, 252). Kocht man wässerige oder alkoholische Hefenauszüge mit FEHLING'scher Lösung, löst den Niederschlag in Salzsäure, und fällt mit Alkohol, so erhält man ein in Wasser leicht lösliches, rechtsdrehendes, nicht reducirendes Hefengummi, und im Rückstande verbleibt eine eigenthümliche, schon durch verdünnte Säuren sehr leicht verzuckerbare Cellulose, die bei anhaltendem Kochen mit Wasser grösstentheils in Lösung geht; Alkohol fällt aus dieser Lösung Glykogen, das stark rechtsdrehend ist, und bei der Hydrolyse Traubenzucker liefert (SALKOWSKI, Pf. 52, 554; Centr. 91, 224). Nach CREMER (Centr. 94b., 245; Z. 44, 490) ist das reine Hefenglykogen ein weisses, neutrales Pulver, opalescirt in wässeriger Lösung und zeigt $\alpha_D = +198{,}9^0$, färbt sich mit Jod roth, giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, wirkt nicht reducirend, und wird durch verdünnte Säuren, sowie durch Diastase, Ptyalin und Pankreatin in Traubenzucker übergeführt; Invertin (und auch Hefe selbst) hydrolysirt es jedoch nach KOCH und HOSAEUS nicht (Chz. 18, R. 228). SALKOWSKI (B. 27, 3325) vermochte ein derartiges Product nicht zu erhalten, und vermuthet, das sog. Hefenglykogen sei identisch mit dem, beim anhaltenden Kochen mit Wasser unter Druck löslichen Theile der Hefencellulose, der sog. Erythrocellulose, bezw. mit einer Vorstufe oder einem Umwandlungsproducte derselben. Die, aus Hefencellulose, dem Rückstande des Hefengummis (s. bei d-Mannose), isolirte Erythrocellulose ist, wiederholt mit Alkohol und Aether gefällt, und bei 110 bis 120° getrocknet, ein weisses Pulver, giebt mit Wasser eine schwach opalisirende Lösung, zeigt Rechtsdrehung ($\alpha_D = +173{,}7^0$), ist unlöslich in Alkohol, färbt sich mit Jod braunroth, wird durch Barytwasser gefällt, und liefert bei der Hydrolyse durch verdünnte Säuren oder Ptyalin d-Glykose. Die Zusammensetzung ist $(C_6H_{10}O_5)n + H_2O$.

6. Das **Cellulosin**, welches sich, neben Dextrin, bei der Vergährung von Stärke mittelst Bacillus amylobacter bildet; aus Wasser, bezw. Alkohol, erhält man es in opaken Krystallen der Formel $C_6H_{10}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bezw. $(C_6H_{10}O_5)_6 . C_2H_6O + 5H_2O$; es ist weder reducirend noch gährungsfähig, löst sich etwas in kaltem Wasser, zeigt $\alpha_D = +159{,}42^0$ und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (VILLIERS, C. r. 112, 536).

7. Die **Amylane**, welche zuerst von O'SULLIVAN (N. 44, 258) im Weizen, im Roggen, und in der Gerste aufgefunden wurden; das **$\alpha$-Amylan**, $C_6H_{10}O_5$, ist ein weisser Körper, der in kaltem Wasser unlöslich ist, in heissem gelatinirt, Kupferlösung nicht reducirt, und in einprocentiger Lösung $\alpha_j = -24^0$ zeigt; das **$\beta$-Amylan** löst sich in kaltem Wasser, besitzt in einprocentiger Lösung die Drehung $\alpha\gamma = -73^0$, und wird durch Kochen mit Kalkmilch in eine Modification übergeführt, deren Rotation $\alpha_j = -144^0$ beträgt. Nach JODLBAUER (Chz. 14, 792) kommen einige Amylan-ähnliche Stoffe auch im Bier vor, reagiren neutral oder schwach sauer, sind durch Bleiessig, theilweise auch durch Bleizucker fällbar, und besitzen Rechtsdrehung, die von etwa $\alpha_D = +36^0$ bis etwa $\alpha_D = +288^0$ ansteigt. LINTNER fand (Z. ang. 1890, 519), dass sich derartige Stoffe aus Bier, Hefendecoct, Malzextract, und aus dem wässerigen Auszuge der Getreidekörner, mittelst starker Natronlauge und Kupfersulfat in Form von Kupferverbindungen abscheiden lassen, die man reinigt, in starker Salzsäure löst, und mit Alkohol fällt, worauf man auswäscht und trocknet. Diese Amylane bilden weisse, lockere Pulver oder durchscheinende, glasige Massen, sind nicht hygroskopisch, quellen langsam in kaltem, rasch in heissem Wasser bis zur anscheinenden Auflösung, wirken nicht reducirend, bräunen sich bei $200^0$, zeigen Linksdrehung (etwa $\alpha_D = -26{,}8^0$), und geben bei der Verzuckerung auch Pentosen, worauf schon die Entstehung von Furfurol beim Kochen mit Schwefelsäure, sowie das Eintreten der charakteristischen Farbenreactionen hinweist. Offenbar sind also die Amylane, deren Formeln überdies noch nicht bestimmt feststehen, keine einheitlichen Körper, sondern umfassen verschiedene, in gewissen äusseren Eigenschaften annähernd übereinstimmende Bestandtheile der Getreidearten.

8. Die **pflanzlichen Proteïnstoffe** sollen, nach DETMER, in Säureamide, Amidosäuren und Glykose zerfallen können, aus welchen Bestandtheilen sie sich auch wieder zu bilden vermögen; obwohl manche solcher Stoffe, z. B. das Hefen-Nucleïn,

anscheinend eine Kohlenhydratgruppe enthalten (KOSSEL, Centr. 91b., 38), so ist doch obige Hypothese in ihrer Allgemeinheit noch recht sehr des Beweises bedürftig.

Wie im Pflanzen-, so ist auch im Thierreiche die Glykose weit und allgemein verbreitet, z. B. im Blute, — jedoch nach MERING und OTTO (Pf. 35, 467) nur im Blutplasma, nicht in den Blutkörperchen —, im Harne, in der Lymphe (0,103 bis 0,145 Proc., nach MERING), im Humor aquaeus und im Glaskörper des Auges (KUHN, Pf. 41, 200; PAUTZ, Biol. 31, 212), im Chylus (0,1 bis 0,2 Proc. nach MERING), in der Amnios- und Allantoisflüssigkeit, in ascitischen Flüssigkeiten (MOSCATELLI, H. 13, 202; HAMMARSTEN, H. 15, 202), in den Muskeln und der Leber, namentlich auch der todtenstarren (KÜLZ, Pf. 24, 52), im Eidotter (BRIEGER), zuweilen im Eiter und im Schweisse, u. s. f.

Im Blute von Ochsen sind 0,5 bis 0,11 Proc., in dem von Schafen 0,05 Proc., in dem von Kaninchen 0,080 bis 0,107 Proc. Glykose enthalten (PAVY, S. 26, 346; OTTO, Pf. 35, 467); bei Hunden fand PAVY 0,08 Proc., BRASOL (Pf. 1884, 211) 0,079 bis 0,162 Proc., SEEGEN (Pf. 34, 388) 0,10 bis 0,15 Proc. im arteriellen und venösen Blute, 0,119 Proc. im Pfortaderblute, 0,230 Proc. im Lebervenenblute, OTTO (Pf. 35, 467) im Blute der Arteria cruralis 0,110 bis 0,147 Proc., in dem der entsprechenden Vene 0,102 bis 0,129 Proc. Das menschliche Blut enthält nach OTTO 0,118 Proc., nach MERING 0,05 bis 0,15 Proc., höchstens 0,20 Proc. Glykose; steigt der Gehalt infolge krankhafter Einflüsse oder pathologischer Eingriffe bis 0,3 Proc., so geht, wie schon CL. BERNARD zeigte, bereits Zucker in den Harn über. Im Blute der Carotis und Pfortader fand ABELES (Centr. 87, 1562) 0,1 Proc., in dem der Lebervene bis 0,2 Proc. Traubenzucker; SEEGEN (Centr. 87, 1207) bestimmte den Glykosegehalt des Blutes bei Gesunden zu 0,159 bis 0,194 Proc., bei leichten Diabetikern zu 0,123 bis 0,185 Proc., bei schweren zu 0,233 bis 0,480 Proc., ja HOPPE-SEYLER beobachtete hierbei in einem Falle sogar 0,9 Proc. Alle diese Zahlenangaben leiden indess an gewissen Unsicherheiten die theils durch die Schwierigkeiten der Bestimmungen, theils, dadurch bedingt sind, dass das Blut neben Traubenzucker stets auch noch andere reducirende, theils vergährende, theils unvergährbare Bestandtheile enthält, deren Natur noch nicht genügend aufgeklärt ist (OTTO, Pf. 35, 467; PAVY, S. 28, 250; SEEGEN, B. 18, R. 33; CAZENEUVE, C. r. 88, 596 und 864; JACOBSEN, Centr. 92b., 834). Das Verhältniss derselben zum Traubenzucker ist

kein constantes, und kann durch äussere Eingriffe leicht verändert werden, so z. B. wird durch Morphin- oder Chloroform-Narkose die Menge des Zuckers und der reducirenden Substanzen erhöht, durch Chloralnarkose nur die der letzteren (OTTO, Pf. 35, 467). Die zuweilen geäusserte Ansicht, dass das Blut nur reducirende Nichtzuckerstoffe, wirkliche Glykose aber überhaupt nicht enthalte, ist jedenfalls vollkommen unberechtigt, um so mehr, als PICKHARDT (H. 17, 217) aus Hunde- und Rinderblut Glykose in Form ihres Osazons isolirt hat.

Im Fleische von Pferden, Ochsen, Kälbern, Schweinen und Hammeln fand NIEBEL (Centr. 92b., 63), neben Glykogen, 0,83 bis 1,96 Proc., 0,31 bis 0,90 Proc., 1,23 bis 1,03 Proc., 0,98 bis 0,48 Proc., und 0,77 bis 0,05 Proc. Traubenzucker; dagegen vermochten GAUTIER und LANDI (C. r. 114, 1449) stets nur Spuren nachzuweisen, die schon nach kurzer Zeit meist völlig zersetzt waren.

Der normale menschliche Harn enthält nach ABELES, BENCE-JONES, BRÜCKE, PAVY, und anderen Forschern stets ganz geringe Mengen Glykose, etwa 0,10 bis 0,15 Proc. (MÜLLER und ROSENFELD, Centr. 88, 1278; LUTHER, Centr. 91, 1006 und 91b., 90; WEDENSKI, H. 13, 66 und 122; BAISCH, H. 19, 339; ALLEN, Centr. 94b., 628), so dass man die gesammte tägliche Ausscheidung auf 0,20 bis 0,62 g schätzen kann (QUINQUAUD, B. 24; R. 462); neben Glykose ist, nach LUTHER, sowie nach BAISCH, meist etwa ebensoviel einer Dextrin-ähnlichen Substanz (vermuthlich des sogenannten thierischen Gummis) vorhanden, zuweilen auch Maltose (WEDENSKI, H. 13, 122), Isomaltose (BAISCH, Centr. 95, 285), Pentosen (?), Glykuronsäure-Derivate (FLÜCKIGER, H. 9, 321), und andere Stoffe, welche die Erkennung des Traubenzuckers, sowie seine Bestimmung, namentlich auch die optische, erschweren oder unsicher machen (CANTANI, F. 16, 132; CATILLON, J. ph. V, 21, 43; CARLES, J. ph. V, 21, 108; SALKOWSKI, H. 17, 228). Die Abscheidung in Form des Osazones (MORITZ, Centr. 90b., 885; 91, 721) oder der Benzoylverbindung (WEDENSKI, H. 13, 122), welche auch noch bei Spuren Glykose gelingt, ist in solchen Fällen von grosser Wichtigkeit; wo nur geringe Mengen Glykose, neben vielen anderen Stoffen vorhanden sind, wie z. B. im Harne von Hunden, Pferden, und Kaninchen (ROOS, H. 15, 513), kommt sie ebenfalls als maassgebend in Betracht (s. unten).

Zahlreiche krankhafte und pathologische Zustände, Paralysie, Anästhesie, tiefe Narkose, z. B. durch Chloroform (JAKSCH, Centr. 87, 415), centrale Reizungen der Nervi vagus, depressor, und

ischiadicus (Külz, Pf. 24, 97), Injectionen starker Kochsalzlösungen ins Blut, und viele andere äussere Eingriffe, bewirken einen erhöhten Glykosegehalt des Harnes; nach Jolles (Centr. 90b., 610) kann man solche Harne als glykotische bezeichnen, d. h. sie enthalten grössere Mengen Traubenzucker (bis 0,5 Proc. und darüber), sind aber frei von den pathologischen Begleitstoffen der eigentlichen Zuckerkrankheit, z. B. Aceton, Essigsäure, Acetessigsäure, Oxybuttersäure u. s. f. Die echte Zuckerharnruhr, Diabetes mellitus, ist indess, wie Bunge ausführt, nicht als einheitliche Krankheit anzusehen, sondern als Symptom, welches bei einer sehr grossen Zahl grundverschiedener pathologischer Processe auftritt, über deren rein descriptives Stadium man noch kaum hinausgekommen ist; der diabetische Harn kann 10 bis 12 Proc. Glykose enthalten, und die binnen 24 Stunden ausgeschiedene Zuckermenge erreicht oft 500 bis 800, zuweilen sogar 1000 g und darüber (Livierato, Centr. 89b., 151; Bufalini, Centr. 91, 102). Zustände, bei denen eine, theils nur vorübergehende, theils länger andauernde, gesteigerte Zuckerausscheidung im Harne stattfindet, und die fast alle Uebergänge von der sog. transitorischen Glykosurie zum Diabetes darstellen, können auf mannigfaltige Weise künstlich hervorgerufen werden. Verletzungen der Medulla oblongata des Rückenmarkes nach Cl. Bernard, Exstirpation des Pankreas nach Minkowski, Mering und Lépine (C. r. 110, 742) bewirken intensive Abscheidung von Zucker; desgleichen tritt diese bei Einnahme oder Injection zahlreicher chemischer Substanzen auf, wobei sich jedoch nicht nur verschiedene Thiere und Thierclassen, sondern selbst Individuen der nämlichen Art oft sehr abweichend verhalten. Auch menschliche Organismen zeigen sich zuweilen auffällig resistent, zuweilen wieder sind sie so empfindlich, dass schon der Genuss grösserer Mengen Bier, Champagner, Süssigkeiten, u. dergl. leichte Glykosurie hervorruft (Kratschmer, B. 19, R. 787; Moritz, Centr. 90b., 885 und 91, 721). Zu den genannnten chemischen Substanzen gehören z. B. folgende:

1. Phloridzin und Phloretin (Mering, B. 19, R. 401; Quinqaud, Chz. 13, R. 205), welche, in genügender Menge angewandt, auf Hunde, Katzen, Kaninchen, Vögel, Frösche, u. s. f. einwirken (Thiel, B. 20, R. 800; Külz und Wright, Biol. 27, 181; Cremer und Ritter, Centr. 92b., 659), und dem menschlichen Harne einen Gehalt von 6 bis 13,5 Proc. an reiner Glykose verleihen können (Moritz und Prausnitz, Biol. 27, 81).

2. Gewisse Alkaloide, z. B. Strychnin (LANGENDORFF, Centr. 87, 1228), Morphin und Cocaïn bei Kaninchen und Hunden (ARAKI, H. 15, 546), Veratrin bei Fröschen (ARAKI, H. 16, 463).

3. Curare, bei Säugethieren und Vögeln (LANGENDORFF, a. a. O.; THIEL, a. a. O.).

4. Furfurol, bei Fröschen (COLIN, Centr. 93, 265).

5. Aceton, nach ALBERTONI (Centr. 88, 1214).

6. Amylnitrit, bei Hunden (COLIN, B. 21, R. 754), nicht bei Vögeln (THIEL).

7. o-Nitrophenylpropiolsäure, bei Hunden, nicht bei Kaninchen (HOPPE-SEYLER, H. 7, 178), aber bei manchen Vögeln (THIEL).

8. Quecksilberchlorid, bei Vögeln (SCHRÖDER, Centr. 93b., 1097).

9. Kaliumchlorat (CALM, a. a. O.).

10. Phosphor (ARAKI, Z. 17, 311).

11. Wasserstoffsuperoxyd (CAPRANICA und COLASANTI, B. 16, 1195).

12. Uran und Uranverbindungen (LECONTE 1851; KOBERT und WOROSCHILSKY, Chz. 14, 1002).

13. Grössere Mengen starker Säuren, z. B. Phosphorsäure, Salicylsäure (JAKSCH, Centr. 87, 415), verdünnter Blausäure (ARAKI, Centr. 91, 758), Milchsäure (THIEL, B. 20, R. 800), Oxalsäure, ihrer Salze und Amide, Oxalursäure und ihrer Salze (KOBERT und KROHL, Centr. 92, 177), u. s. f. In den letztgenannten Verbindungen scheint, nach KOBERT, die Gruppe $\begin{array}{l} CO- \\ | \\ CO- \end{array}$ die specifisch wirksame zu sein, und in der That veranlasst auch schon die Einathmung von Kohlenoxyd CO, Glykosurie (JAKSCH, Centr. 87, 415). Da aber auch andere irrespirable Gase, z. B. Leuchtgas, den nämlichen Effect bedingen, so ist nach ZUNTZ und ARAKI (Centr. 91, 759; H. 15, 335; H. 17, 311) eine allgemeinere Ursache anzunehmen, nämlich Behinderung der Respiration infolge Sauerstoffmangels, und Verlangsamung der Blutcirculation infolge Abnahme der Herzthätigkeit, wozu noch Störungen aller normalen Oxydationsvorgänge, und Herabsetzung der Blutalkalescenz treten (KOBERT und KROHL, a. a. O.). Demgemäss erregt schon das Athmen im sauerstoffarmen Raume Glykosurie (ARAKI, H. 15, 546), ebenso auch die Behinderung der Athmung durch andauernde äussere Abkühlung (ARAKI, H. 16, 453), während umgekehrt die

Wirkungen von Curare, Strychnin, u. s. f., ausbleiben, wenn man eine energische künstliche Athmung unterhält (SAUER, Pf. 49, 423).

Ueber die Art und Weise der Zuckerbildung im thierischen Körper, sowie über die Quellen derselben, herrschen noch sehr verschiedene Anschauungen, deren wichtigste später, bei Besprechung des physiologischen Verhaltens der Zuckerarten, erörtert werden sollen. An dieser Stelle mag nur zweier, dem Traubenzucker verwandter Substanzen näher gedacht werden, des Glykogens und des sog. thierischen Gummis.

Das Glykogen ist, nach HOPPE-SEYLER, ein nie fehlender Bestandtheil fast aller thierischen, in Entwickelung begriffenen Zellen, und lässt sich in den meisten Fällen als ein, der Stärke analoger, thierischer Reservestoff betrachten (VOIT, Biol. 28, 245); entdeckt wurde es fast gleichzeitig von CL. BERNARD (C. r. 44, 578; 48, 683), von HENSEN (VIRCHOW's Archiv 11, 395), und von NASSE (Pf. 2, 97; 14, 482), und zwar in den Muskeln und in der Leber, welche letztere, ebenso wie Blut und Lymphe, eigenthümliche, dasselbe direct verzuckernde Enzyme enthält (EPSTEIN und MÜLLER, B. 8, 679; KAUFMANN, B. 24, R. 464; RÖHMANN, Pf. 52, 157). Seither wurde noch Glykogen gefunden: in Knochen, Knorpeln, Haut, Milz, Nieren, Lungen, Samendrüsen (PASCHUTIN, B. 17, R. 505), im Herz und im Darmtractus (CRAMER, B. 21, R. 65), in den Leukocyten oder farblosen Blutkörperchen (HOPPE-SEYLER; LILIENFELD, H. 18, 473; CZERNY, Centr. 93, 894), in embryonalen Geweben, Eihäuten und pathologischen Neubildungen, sowie im eiterigen Sputum und in den Zellen des Eiters (LANGHANS, Centr. 90, 917; SALOMON, Centr. 93, 54; CRAMER, a. a. O.), endlich im Harn und in fast allen Körpertheilen der Diabetiker (ABELES, B. 19, R. 385; FÜTTERER, Centr. 88, 1183; LEUBE, Centr. 88, 1278). Die Leber enthält, nach BUNGE, bis 10 Proc., das Muskelgewebe etwa 0,5 bis 1 Proc. Glykogen, welches sich in der Leber, sowie in symmetrisch liegenden Muskeln, meist ganz gleichmässig vertheilt zeigt (CRAMER, Biol. 24, 67). In den Lungen menschlicher Embryonen fand LANGHANS bis 50 Proc. der Trockensubstanz an Glykogen, in den Lebern neugeborener Hunde DEMANT 10 bis 11 Proc., in frischem Fleische GAUTIER und LANDI Spuren bis 0,389 Proc. (C. r. 114, 1449), im Rindsblute HUPPERT 5 bis 10 mg auf den Liter (Centr. 92b., 873); in 100 g normalem Blute kommen nach HUPPERT (H. 18, 144) mg Glykogen vor: beim Schafe 0,114, beim Pferde 0,380 bis 0,724, beim Schweine 0,690, bei der Gans 0,691,

beim Rinde 0,767, beim Kalbe 1,332, beim Hunde 1,560. Sehr beträchtliche Mengen, bis 10 Proc. der Trockensubstanz und mehr, finden sich auch in den Austern, in Bombyx mori, und in Blatta orientalis vor (Bizio, Z. f. Ch. 1866, 222; Anderlini, Centr. 88, 451). Die Frage nach der Entstehung des Glykogens, nach der Möglichkeit seiner selbstständigen Bildung im Muskel, und nach seiner genetischen Beziehung zu den Fett-, Leim- und Eiweissstoffen, ist noch eine offene; auch scheint es nicht stets in freiem Zustande, sondern zuweilen, vielleicht sogar in der Regel, in Form gewisser leicht zersetzlicher Verbindungen, z. B. mit Albuminaten, im Körper vorhanden zu sein (Fränkel, Pf. 52, 125; Czerny, Centr. 93, 894).

Behufs Darstellung von Glykogen bringt man, nach Fränkel, 100 g frischer, rasch zerkleinerter Leber in 250 ccm zwei- bis vierprocentiger Trichloressigsäure-Lösung, verreibt gründlich, filtrirt, wäscht nach, fällt mit 2 Vol. starkem Alkohol, hebert nach 12 Stunden ab, und wäscht bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Alkohol von 60 Proc., sodann mit solchem von 95 Proc., 100 Proc., und zuletzt mit Aether aus; man erhält so unmittelbar ein völlig reines Präparat, und die Methode ist deshalb den älteren von Brücke (W. 63, 214) und Landwehr (H. 8, 165) weit vorzuziehen, um so mehr als sie auch rascher zum Ziele führt. Neueren Versuchen Weidenbaum's nach (Pf. 54, 319; 55, 380) liefert indessen Fränkel's Methode weder quantitativ noch qualitativ eine genügende Ausbeute, und es ist daher richtiger, zu Brücke's Verfahren zurückzukehren, erforderlichen Falles unter Benutzung der von Pflüger (Pf. 53, 491 und 55, 394; Centr. 94, 56), Gulewitsch (Pf. 55, 392), und Kistiakowski (Centr. 93b., 219) angegebenen Modificationen. Nach Brücke trägt man frische, fein zerstückelte Leber in siedendes Wasser ein, zerreibt und kocht wiederholt aus, befreit die vereinigten wässerigen Auszüge nach dem Erkalten von gelösten stickstoffhaltigen Substanzen durch abwechselndes Fällen mit Jodquecksilberkalium und Salzsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht, fällt aus dem Filtrate mittelst Alkohol das Glykogen, und wäscht es erst mit Alkohol von 60 Proc., dann mit solchem von 95 Proc., und zuletzt mit Aether, rein aus. — Nach Kemmerich (Centr. 93, 897 und 94, 296) lässt sich Glykogen mit Erfolg auch aus Fleischextract abscheiden, welcher, falls er aus frischem Fleische bereitet wurde, 0,5 bis 0,6 Proc. davon enthält, zuweilen aber auch 1 Proc. und darüber.

Das reine Glykogen ist eine schneeweisse, amorphe, bei —180° stark phosphorescirende Masse (DEWAR, N. 70, 252), und hat, über Chlorcalcium getrocknet, die Formel $2(C_6H_{10}O_5) + H_2O$, bei 100° getrocknet, $C_6H_{10}O_5$ (BIZIO, Z. f. Ch. 1867, 606); KÜLZ und BORNTRÄGER (Pf. 24, 19) fanden die Zusammensetzung $6(C_6H_{10}O_5) + H_2O$, SABANEJEFF (Z. Ph. 5, 192) für das, aus der wässerigen Lösung mit Alkohol gefällte und getrocknete Product $(C_6H_{10}O_5)_5$, und für das direct getrocknete $(C_6H_{10}O_5)_{10}$, während er der ursprünglichen Substanz ein noch weit höheres, an 30 000 betragendes Moleculargewicht zuschreibt (Z. Ph. 9, 89). Mit Wasser quillt das Glykogen zu einer schwach opalisirenden, nicht diffundirenden Pseudo-Lösung auf (GORUP-BESANEZ, A. 118, 228), und wird, falls völlig rein, aus der verdünnten, höchstens einprocentigen Lösung nicht durch reinen Alkohol gefällt, wohl aber bei Zugabe der minimalsten Menge Salze (KÜLZ, Biol. 22, 161; B. 15, 1300); in Alkohol von 40 bis 50 Proc., sowie in Aether, ist es unlöslich, in heisser verdünnter Kalilauge löslich (MOLINARI, Centr. 89b., 372). Das Drehungsvermögen beträgt $\alpha_D = +189{,}9^0$ nach FRÄNKEL (Pf, 52, 125), $\alpha_D = +196{,}63^0$ nach HUPPERT (H. 18, 137), $+200{,}2^0$ nach CRAMER (B. 21, R. 65), $+211^0$ nach KÜLZ (Pf. 24, 85), $+213{,}3^0$ nach LANDWEHR (H. 8, 165), $+226{,}7^0$ nach BÖHM und HOFMANN; Gährungsfähigkeit ist nicht vorhanden. Durch Essig-, Propion-, Butter- und Gerbsäure, Bleioxyd- und Zinnoxydul-Natron, Magnesium- und Ammoniumsulfat, u. dergl. Salze, wird das Glykogen aus seiner Lösung gefällt, ohne dass jedoch constante Verbindungen entstehen (NASSE, Pf. 37, 582; 41, 505). Bleiessig, besonders ammoniakalischer, fällt hingegen die Verbindung $C_6H_8PbO_5$ (BIZIO, Bl. II, 8, 442), Baryt- bezw. Kalkwasser $(C_6H_{10}O_5)_5 \cdot Ba(OH)_2$ bezw. $(C_6H_{10}O_5)_5 \cdot Ca(OH)_2$ (NASSE, Pf. 37, 582), concentrirte Eisenchloridlösung auf Alkalizusatz $(C_6H_{10}O_5) \cdot Fe_2O_3$ (NASSE, a. a. O.; LANDWEHR, H. 8, 165); ferner existiren: ein amorphes Triacetat (SCHÜTZENBERGER, A. 160, 80); ein ebensolches Dibenzoat vom Schmelzp. 195° (PANORMOFF, Centr. 91b., 854); die Nitroverbindungen $C_6H_9(NO_2)O_5$ und $C_{12}H_{19}(NO_2)O_{10}$, deren erstere durch Schwefelammonium zu einem Dextrine $C_6H_{10}O_5$ reducirt wird, das die Drehung $\alpha_D = +194^0$ zeigt und bei der Hydrolyse Glykose liefert (LUSTGARTEN, M, 2, 626); endlich eine krystallisirte aber sehr zerfliessliche Sulfosäure, die beim Lösen von Glykogen in kalter concentrirter Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure entsteht, durch Wasser zersetzt wird, und ein amorphes Bleisalz giebt (ANDERLINI, Centr.

88, 451). Durch verdünnte Salpetersäure wird das Glykogen zu Oxalsäure oxydirt (PELOUZE, C. r. 44, 1321), durch Brom zu der weiter unten zu besprechenden Glykonsäure (CHITTENDEN, A. 182, 206); mit Jodlösung entsteht eine weinrothe Färbung, die bei 50 bis 60° verschwindet, beim Abkühlen aber zurückkehrt (BRÜCKE), Alkalien wirken bei 100° nicht ein, Oxalsäure erzeugt bei längerem Erhitzen der verdünnten Lösung unter 3 Atm. Druck, neben etwas Glykose und Spuren (oder gar keiner) Maltose, bis 10 Proc. Isomaltose (CREMER, Biol. 31, 181), die Hydrolyse mit verdünnten mineralischen Säuren bei 100 bis 105° ergiebt reinen Traubenzucker, und ebenso das längere Erhitzen mit Wasser auf 150 bis 160°, besonders in verdünnter Lösung (MUNK, H. 1, 257; MAYDL, H. 3, 196; CRAMER, Biol. 24, 67; MOLINARI, Centr. 89b., 372). Durch Ptyalin soll nur Glykose, durch Pankreatin und andere diastatische Enzyme auch Maltose und Dextrin erzeugt werden, während Invertin (und auch Hefe selbst) keinerlei Hydrolyse bewirken (KOCH und HOSAEUS, Chz. 18, R. 228; NASSE, Pf. 14, 473; MUSCULUS und MERING, H. 1, 395 und 2, 413; SEEGEN, B. 12, 177); das Enzym des Blutserums (vermuthlich ein Gemisch einer Diastase und einer Glykase) ergiebt, wie aus Stärke, so auch aus Glykogen, als Endproduct fast quantitativ Traubenzucker, während primär wahrscheinlich Maltose und Isomaltose entstehen (RÖHMANN, B. 27, 3251). Das Glykogen wirkt nicht reducirend, hält aber in Gegenwart von Alkali Kupferoxydhydrat in Lösung, und liefert, mit einem Tropfen concentrirter Ameisensäure und einigen Tropfen 0,001 procentiger Goldchloridlösung versetzt, eine dichroïtische, röthlich und blau schimmernde Lösung, die zu seiner Erkennung dienen kann (AXENFELD, Centr. 85, 388); die Bestimmung des Glykogens kann entweder polarimetrisch erfolgen (SCHMELZ, Biol. 25, 180), oder durch Ueberführung in Glykose (SEEGEN), oder durch Fällung als Eisenoxydverbindung, die man mit heissem Wasser auswäscht, bei 120° trocknet und verascht (LANDWEHR), oder nach BRÜCKE's Verfahren, wobei jedoch mit einem Gemisch von Alkohol und Eisessig auszuwaschen ist, oder endlich mittelst Trichloressigsäure nach FRÄNKEL's Methode.

Der sog. thierische Gummi ist ein Bestandtheil und Spaltungsproduct der verschiedensten animalischen Gewebe, welchem grosse Bedeutung für viele physiologische Processe, z. B. die Entwickelung der Embryonen, die Bildung der Milchsäure im Magen. u. s. f., zuzukommen scheint (LANDWEHR, Pf. 39, 139).

Er findet sich in den Milch- und Speicheldrüsen des Menschen und vieler Thiere, in den Schleimgeweben, im Gehirne, Chylus, und Pankreas, in der Milch und in ähnlichen Emulsionen (LANDWEHR, H. 8, 122 und 9, 61; Pf. 39, 139), in phthisischen Lungen (POUCHET, C. r. 96, 1506 und 1602), im Harne (LANDWEHR, Centr. 85, 571; ALBERTONI, Centr. 90, 399; CORONEDI, Centr. 92, 759), und im Blute (FREUND, Centr. 92 b., 748); auch enthalten z. B. die Excremente der Blattlaus Schizoneura lanuginosa beträchtliche Mengen thierischen Gummis (LIEBERMANN, Pf. 40, 454). In der Milch, im Chylus und im Pankreas kommt derselbe in freier Form vor, in vielen anderen Fällen dürfte er aber in lockerer Verbindung mit Eiweiss oder Albuminaten stehen (LANDWEHR, H. 6, 74; 8, 116; 9, 336; HAMMARSTEN, Pf. 36, 373; MATTHES, Centr. 94 b., 335). Nach HAMMARSTEN (Centr. 84, 814) bilden Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur thierischen Gummi aus den Mucinen, z. B. aus dem der Galle (PAYKULL, H. 12, 196), und dem der essbaren Vogelnester, dem sog. Neossin der Speicheldrüsen (GREEN, B. 19, R. 622). Die Mucine, deren es sehr verschiedene giebt, sind noch wenig erforschte Bestandtheile vieler schleimiger, zäher, oder fadenziehender thierischer Gewebe und Flüssigkeiten (HAMMARSTEN, H. 12, 163); ihre Zusammensetzung ist eine sehr complicirte, so z. B. wird dem Mucin aus der Sehne des Rindes die Formel $C_{160}H_{256}N_{32}SO_{80}$ zugeschrieben (LÖBISCH, H. 10, 40); da Alkalien oder Säuren aus ihnen stickstoffhaltige Substanzen und Kohlenhydrate, oder Körper, welche Kohlenhydrat-gebende Gruppen enthalten, abspalten, so hält man sie für Derivate thierischer Eiweissstoffe (LIEBERMANN, Centr. 87, 494).

Der reine thierische Gummi, $C_6H_{10}O_5 + H_2O$, bei 120° getrocknet $C_6H_{10}O_5$, ist ein weisses, mehliges, hygroskospisches, daher leicht etwas klebriges Pulver, löst sich schwierig in kaltem, besser in heissem Wasser zu einer nicht opalisirenden, stark schäumenden Flüssigkeit, die eine emulgirende Kraft besitzt, welche aber bei längerem Kochen verloren geht, und ist unlöslich in Alkohol und Aether. Er ist schwach rechtsdrehend, nicht gährungsfähig, liefert beim Kochen mit Salzsäure Lävulinsäure, wird durch Eisessig aus concentrirter Lösung gefällt, giebt mit verdünnter Salpetersäure nur Oxalsäure und keine Zuckersäure, und mit concentrirter Salpetersäure eine Nitroverbindung $C_{12}H_{18}(NO_2)_2O_{10}$ (LANDWEHR, H. 8, 122 und 9,61; Pf. 39, 139). Heisse ammoniakalische Silberlösung wird unter Bildung eines

Silberspiegels reducirt, nicht aber FEHLING'sche Lösung, aus welcher vielmehr blauweisse Flocken einer Kupferverbindung niederfallen (LANDWEHR, Centr. 85, 571); Bleiessig, nicht aber Bleizucker, fällt eine Bleiverbindung aus (LIEBERMANN, Pf. 40, 454; LANDWEHR, Pf. 39, 139). Die Hydrolyse mit verdünnten Säuren ergiebt reine Glykose.

Unter den Substanzen animalischen Ursprunges, welche Traubenzucker enthalten, oder zu liefern vermögen, seien noch folgende genannt:

1. Das Tunicin, oder die thierische Cellulose, $C_6H_{10}O_5$, das man nach GILSON (Centr. 93 b., 531) in Sphärokrystallen erhalten kann. Es findet sich im Mantel der Tunicaten, in den Chitinhüllen vieler Arthropoden, in manchen Muscheln und Schnecken, namentlich aber im häutigen Sacke der Ascidien (LÖWIG und KÖLLIKER, J. pr. I, 37, 439; SCHMIDT, A. 54, 318; AMBRONN, B. 26, 362), und ist von SCHÄFER (A. 160, 323) für identisch mit pflanzlicher Cellulose erklärt worden; entgegen dieser wird es jedoch in der Kälte durch Fluorbor nicht angegriffen, und ist gegen Säuren ausserordentlich widerstandsfähig, so dass es z. B. bei mehrwöchentlichem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unverändert bleibt; behandelt man aber erst mit concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure, oder Chlorzink, und kocht dann die verdünnte Lösung, so erhält man Glykose (BERTHELOT, A. ch. III, 56, 149; FRANCHIMONT, B. 12, 1939; WINTERSTEIN, B. 26, 362 und H. 18, 43; SCHÜTZE, Centr. 89 b., 588). — Der eigentlichen Cellulose, und nicht dem Tunicin, scheint die von NISHIMURA (Centr. 94 b., 703) aus tuberkulösen Organen isolirte, als „Cellulose" bezeichnete Substanz nahe zu stehen.

2. Das Acchrooglykogen aus dem Schleime der Weinbergschnecke (Helix pomatia); es ist amorph, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, nicht reducirend, wird durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt, und durch Säuren, Diastase, und Ptyalin, in Glykose und Dextrin übergeführt (LANDWEHR, H. 6, 75).

3. Das Paramylum, $C_6H_{10}O_5$; es findet sich, in Körnern abgelagert, in der Infusorienart Euglena viridis, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren, und Ammoniak, löslich in Kalilauge, giebt mit Brom Glykonsäure, mit Salpetersäure Oxalsäure, färbt sich nicht mit Jod, und wird beim Kochen mit verdünnten Säuren, nicht aber durch Diastase, in Traubenzucker ver-

wandelt (GOTTLIEB, A. 75, 51; HABERMANN, A. 172, 14). Nach ZOPF ist es auch in gewissen Schleimpilzen reichlich vorhanden.

4. Das sogen. thierische Sinistrin, $(C_6H_{10}O_5)_4 + H_2O$; es kommt, vermuthlich in Form eines Glykoproteïdes, in der Eiweissdrüse der Weinbergschnecke vor, und giebt mit Säuren, nicht aber mit Ptyalin, Glykose (HAMMARSTEN, Pf. 36, 373).

5. Die Hyalogene, das sind die Eiweisskörper der Gerüstsubstanzen wirbelloser Thiere, enthalten einen Kohlenhydratrest in schwer angreifbarer Stellung, und geben, wenn man sie zunächst durch Alkalien in die schwefel- und kohlenstoffärmeren Hyaline überführt, und diese dann mit Säuren behandelt, Glykose, zuweilen auch Glykose-Derivate, oder noch andere Zucker (KRUKENBERG, Biol. 22, 261; B. 19, R. 621; Centr. 89, 520).

6. Das Eiweiss spaltet, nach SCHÜTZENBERGER (Bl. 23, 24), beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure etwas Traubenzucker ab. LEHMANN und SCHISCHKOFF (Bl. II, 42, 318) nehmen ebenfalls im Eiweiss eine Kohlenhydrat-liefernde Gruppe an, WALTER setzt eine solche im thierischen Vitellin und Paranucleïn voraus (H. 15, 477), HAMMARSTEN im Pankreas-Nucleïn, KOSSEL in den Mucinen und in den Nucleïnsäuren der Nucleïne (Centr. 92, 140), sowie in der Adenylsäure (B. 27, 2222), und nach MERING und UDRANSZKY beträgt sie im Eiweiss sogar an zwei Drittel des stickstofffreien Restes (H. 12, 377). Von anderer Seite wird das Vorhandensein einer solchen Gruppe im Eiweiss bezweifelt, oder ganz in Abrede gestellt, da aus Eiweissstoffen weder Lävulinsäure noch Furfurol erhalten werden kann (TOLLENS und WEHMER, B. 19, 708; TOLLENS, GÜNTHER und CHALMOT, B. 25, 2569); ebenso strittig wie diese Frage ist die der physiologischen Bildung von Glykose aus Eiweiss, Pepton, Leim und verwandten Stoffen (SEEGEN, Pf. 39, 121; 40, 48; LÉPINE, C. r. 115, 304 und 116, 123). Aus dem Albumen des Hühnereies vermochte jedoch SALKOWSKI mit Sicherheit reinen Traubenzucker abzuscheiden (Centr. 93 b., 533).

7. Das sogen. animalische Tannin, $C_{28}H_{16}O_{16}$; es findet sich im Kornwurm (Callandra canaria), und liefert bei der Hydrolyse Gallussäure, ein Phlobaphen, und Traubenzucker (VILLON, N. 56, 175).

8. Nur kurz ist an dieser Stelle auf den Honig, als Product des Thierreiches, hinzuweisen; er enthält Glykose und Fruktose in wechselnder Menge, zuweilen auch von Rohrzucker und Dextrinen begleitet. Die Ausscheidung eines festen körnigen Zuckers

aus Honig war schon den Alten bekannt, und wurde 1600 von OLIVIER DE SERRES, 1660 von GLAUBER näher untersucht; in krystallisirter Form stellte aber erst LOWITZ (CRELL's Annalen 1792, 218) den Honigzucker dar, und zwar unter Anwendung der von ihm neu entdeckten Reinigungsmethode mittelst Holzkohle.

Darstellung. Zur Gewinnung der Glykose im Grossen ist Verzuckerung von Cellulose, z. B. Torfcellulose (KAPESSER, N. Z. 29, 301), oder von Stärke vorgeschlagen worden, doch ist bisher nur letztere von praktischer Bedeutung. Dass man aus Cellulose fast quantitativ reinen, krystallisirten Traubenzucker erhalten könne, bewies, wie bereits oben erwähnt, FLECHSIG (H. 7, 536), indem er 250 g lufttrockene entfettete Watte in ein kaltes Gemisch von 1250 g Schwefelsäure von 75 Proc. Anhydridgehalt und 420 g Wasser allmählich eintrug, nach einstündigem Stehen mit $^2/_3$ Volum Wasser verdünnte, nach abermals eintägigem Stehen filtrirte, das Filtrat auf 2,5 l brachte, und je 50 ccm desselben mit 850 ccm Wasser fünf bis sechs Stunden am Rückflusskühler kochte. Wie schon BÉCHAMP (C. r. 42, 1210) wahrnahm, und HÖNIG und SCHUBERT (M. 6, 711; 7, 455), sowie STERN (Chz. 18, 1853) genauer feststellten, entsteht der Traubenzucker nicht direct, vielmehr werden zunächst, je nach dem Procentsatze der angewandten Säure, der Temperatur, und der Kochdauer, wechselnde Mengen von Aethersäuren gebildet, deren Rotation von $\alpha_j = -7{,}9^0$ bis $\alpha_j = +161{,}6^0$ schwankt (auf die Grundsubstanz $C_6H_{10}O_5$ berechnet), die mehr oder weniger zahlreiche Sulfogruppen enthalten, in wässeriger oder alkoholischer Lösung (langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen) Schwefelsäure abspalten, und dabei allmählich in Glykose, bezw. zunächst in Dextrine übergehen; auch wenn man 1 Thl. Cellulose mit 2 Thln. Schwefelsäure homogen verreibt, und nach halbstündigem Stehen in 8 bis 10 Vol. absoluten Alkohols unter Kühlung löst, bildet sich (nach 12 bis 24 Stunden in der Kälte, sofort beim Kochen) ein reichlicher weisser, aus mikroskopischen, sehr regelmässigen und charakteristischen Kügelchen von 3 $\mu$ Durchmesser bestehender Niederschlag solcher Aethersäuren, die beim Kochen mit Alkohol die nämlichen Dextrine liefern. Alle diese Dextrine haben die Formel $C_6H_{10}O_5$, zeigen, je nach ihrer Entstehungstemperatur, $\alpha_j = +6{,}4^0$ bis $+127{,}72^0$, reduciren FEHLING'sche Lösung, lösen sich etwas in starkem Alkohol, und werden durch Diastase kaum verändert, durch Schwefelsäure aber in Glykose übergeführt.

Die technische Darstellung des Traubenzuckers geschieht fast ausschliesslich durch Kochen von Stärke mit Schwefelsäure, nach dem 1811 von KIRCHHOFF entdeckten Verfahren (J. ph. 74, 199). Nach PAYEN soll man in ein siedendes Gemisch von 300 Thln. Wasser und 1 bis 2 Thln. Schwefelsäure, eine Mischung von 100 Thln. Stärke und 100 Thln. Wasser so langsam eintragen, dass das Sieden nicht unterbrochen wird, hierauf kochen, bis sich Stärke und Dextrin durch Jod und Alkohol nicht mehr nachweisen lassen, sodann mit Kreide neutralisiren, durch Knochenkohle entfärben, auf das specifische Gewicht 1,3 eindampfen, und krystallisiren lassen. Im Allgemeinen geht die Verzuckerung desto rascher und vollständiger vor sich, je stärker die Säure, je höher die Temperatur, und je länger die Einwirkungszeit ist; bis zu einer Umsetzung von 40 bis 50 Proc. der Stärke wächst die Menge des gebildeten Zuckers annähernd proportional zur Zeit, weiterhin aber nimmt sie nur langsam zu, theils weil bereits gebildeter Zucker wieder zerstört wird, theils weil sich derselbe durch Reversion in dextrinartige Körper zurückverwandelt (WOHL, B. 23, 2103), theils endlich, weil die, als Zwischenproducte entstehenden Dextrine, gegen Säure ziemlich widerstandsfähig sind. Nach HÖNIG und SCHUBERT (M. 6, 728; 7, 455) geht auch die Stärke zunächst in Aethersäuren der allgemeinen Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$ über, welche je nach ihrer Entstehungstemperatur die Rotation $\alpha_j = +192,25^0$ bis $+123,85^0$ zeigen, sich denen der Cellulose ganz analog verhalten, ähnliche, theilweise vielleicht sogar identische Dextrine, von $+190,18^0$ bis $+133,70^0$ specifischer Rotation und von geringem Reductionsvermögen, und weiterhin Traubenzucker liefern.

DUBRUNFAUT beobachtete schon 1840, dass die besten und reinsten Producte entstehen, wenn man in verdünnter Lösung verzuckert, sowie dass sich die Reactionszeit bedeutend abkürzen lässt, sobald man bei 110 bis 120°, ja 150 bis 160° C., also unter erhöhtem Drucke arbeitet. Nach ALLIHN (J. pr. II, 22, 94; Z. 32, 969) werden durch vierstündiges Kochen mit halb- oder einprocentiger Schwefelsäure bei 108°, oder durch dreistündiges bei 114°, 90 Proc. der Stärke in Glykose übergeführt; SOXHLET (Z. 39, 88) fand, beim vier- bis fünfstündigen Kochen von 1 Thl. wasserfreier Stärke mit 4,5 Thln. halbprocentiger Schwefelsäure bei 121°, den nämlichen Procentsatz. Durch längeres Kochen oder Anwendung stärkerer Säure lässt sich derselbe nicht erhöhen, dagegen steigt er auf 95 bis 96 Proc., wenn man statt

$4^1/_2$ Thln. 9 Thle. halbprocentiger Schwefelsäure nimmt, also in verdünnterer Lösung kocht. WINTERSTEIN (L. V. 41, 375) erzielte das Maximum der Verzuckerung, 92,4 Proc., bei zweistündigem Kochen mit zweiprocentiger Schwefelsäure, die 2 g $H_2SO_4$ in 100 ccm enthielt.

Rascher und besser als Schwefelsäure, wirkt, wie DUBRUNFAUT 1854 fand, verdünnte Salzsäure (1,125 spec. Gew.); kocht man 2,5 bis 3 g bei 120° getrockneter Kartoffel- oder Maranta-Stärke mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure von 2,2 Proc. (1,125 spec. Gew.) $2^1/_2$ bis 3 Stunden rückfliessend am Wasserbade, so erhält man eine fast reine Glykoselösung (SACHSSE, Centr. 77, 732); Weizen- oder Reisstärke sind hierbei nicht anwendbar, weil sie neben Glykose noch andere Zuckerarten geben. ALLIHN kochte 12 g lufttrockener Stärke mit 100 ccm Salzsäure von 10,5, 3,33, 2, 1,33 Proc. (spec. Gew. 1,049, 1,024, 1,017, 1,010, 1,007 bei 15° C.) am Rückflusskühler; in der ersten Lösung waren nach zwei Minuten 92,55 Proc., nach 50 Minuten 87,37 Proc. verzuckert, also binnen 48 Minuten etwa fünf Proc. Glykose wieder zerstört; in der zweiten begann diese Zerstörung erst nach 30 Minuten; in der dritten bis fünften wurden binnen $1^1/_2$, und $2^1/_2$ Stunden die Maxima der Verzuckerung erreicht, und zwar mit 94,65, 95,05, und 94,65 Proc. Hiernach ergiebt sich als günstigste Darstellungsmethode die Verzuckerung mit 100 ccm zweiprocentiger Salzsäure, und in der That kann man aus der, durch Natron neutralisirten Lösung, unmittelbar krystallisirte Glykose erhalten. Durch zweistündiges Kochen von 5 g Stärke (von 82,52 Proc.) mit 50 ccm halbprocentiger Salzsäure am Chlorcalciumbade bei 120°, bezw. durch zwei- bis dreistündiges Kochen von 3 g Stärke mit 20 ccm 2,2 procentiger Salzsäure am Wasserbade, erreichte BAUER sogar Verzuckerungen von 96 bezw. von 99,3 bis 99,4 Proc. (Ö. 18, 424; Chz. 12, 664). Die Höhe dieser Procentsätze ist jedoch nicht nur von der Methode der Verzuckerung, sondern auch von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials abhängig; je nachdem man mit völlig reiner Stärke arbeitet, oder die der Cerealien u. dergl. in Angriff nimmt, erhält man, unter den günstigsten Bedingungen, ziemlich gleichmässig bei allen Verfahren, 100 Thle. Glykose aus 93,5 bis 94, oder aus nur 90 bis 91 Thln. Stärke (LINTNER und DÜLL, Z. ang. 1891, 527; SALOMON, J. pr. II, 25, 348; SOSTEGNI, G. 15, 376; SCHULZE, J. pr. II, 28, 311; BAUER, Ö. 17, 4).

Nach GUICHARD (J. ph. V, 25, 394) und SEYBERLICH (Z. 39, 84) soll Salpetersäure, selbst in concentrirter Lösung, reinere

Producte als Salzsäure ergeben und dabei rascher einwirken; genauere Angaben hierüber fehlen jedoch. PERIER schlug schon 1862 u. A. auch diese Säure zur directen Verzuckerung unzerkleinerter Pflanzentheile in einer Art Diffusionsbatterie vor (S. ind. 33, 221), — ein Verfahren, welches neuerlich von BONDONNEAU und FORET (C. r. 105, 617) wieder in Aufnahme gebracht wurde.

SCHUMANN (N. Z. 21, 6), sowie BERGÉ (Chz. 13, 582 und 1090) empfahlen die Verzuckerung der bei 150° verkleisterten Stärke mit fünfprocentiger schwefliger Säure unter Druck, bei 120 bis 145°. Nach WURSTER soll man Stärke in alkalischer oder saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd kochen (Centr. 87, 1195; B. 22, R. 145), wobei indessen, wie ASBÓTH nachwies, stets ein grosser Theil derselben unangegriffen bleibt (Chz. 16, 1560).

Die kräftigen organischen Säuren, z. B. Weinsäure, Citronensäure und Oxalsäure, verwandeln bei 140° schon in Mengen von 0.3 bis 0,4 Proc. die Stärke binnen 45 bis 50 Minuten in Traubenzucker (DELARUE, N. Z. 6, 261). SALOMON erhielt durch dreistündiges Kochen von 100 g trockener Stärke mit 100 g krystallisirter Oxalsäure und 700 g Wasser im Salzbade, eine reine, direct krystallisationsfähige Lösung von Glykose, und hält dies für eine der besten Darstellungsmethoden (J. pr. II, 28, 85; N. Z. 11, 147); mittelst Wein- oder Citronensäure gewann er ebenfalls krystallisirten Traubenzucker, und daneben ein Dextrin vom Drehungsvermögen $\alpha_D = +216^{\circ}$; Milchsäure, in einprocentiger Lösung und unter Druck, bildet auch Glykose (REINKE, Centr. 87, 735), desgleichen Ameisensäure (MORGEN, D. 266, 418), und Essigsäure (SCHULZE, J. pr. II, 28, 311), letztere aber nur bei mehr als vierstündiger Kochzeit, widrigenfalls man fast nur Dextrin vorfindet.

Unter Anwendung starken Druckes wirkt auch die Kohlensäure verzuckernd, und zwar angeblich schon bei 60° (BACHET und SAVALLE, B. 11, 1702; DECASTRO, Ö. 22, 132). Chlorzink, Kalilauge, Natronlauge, und Barythydrat, geben bei andauerndem Kochen gleichfalls Glykose (BÉCHAMP, A. 100, 365; CHANDELON, B. 17, 2150); auch durch sehr langes Kochen mit reinem Wasser unter Hochdruck, soll man nach BÉCHAMP und nach MUNK (H. 1, 357) Stärke in Traubenzucker überführen können; nach SOXHLET (Z. 31, 651) ist dies aber nicht der Fall; vielmehr ist die Ursache der Umsetzung in einem geringen Gehalte an Schwefelsäure zu suchen, welcher der Kartoffel- und Weizen-

stärke von ihrer Darstellung her fast immer anhaftet, denn Mais- und Reisstärke, die alkalisch reagiren, liefern unter gleichen Verhältnissen keine Glykose. Die sog. lösliche Stärke, die man in wässeriger, kochsalzhaltiger Lösung, sich selbst überlässt, soll sich allmählich in Traubenzucker verwandeln (RIBAN, Bl. II, 31, 40); beim Erhitzen erfolgt dies sehr rasch, auch wird die Reaction durch Glycerinzusatz stets erheblich beschleunigt (SCHOOR. Centr. 84, 455).

Die Verzuckerung der Stärke durch Diastase wurde ebenfalls von KIRCHHOFF 1814 entdeckt (SCHWEIGGER's Journal 14, 389), doch ist, wie schon bemerkt, der anfänglichen Meinung entgegen, der entstehende Zucker nicht Glykose, sondern Maltose. Hingegen wird Stärke durch das von CUISINIER (S. ind. 27, 226 und 241; Z. 36, 276), und von GEDULD (Centr. 91 b., 323) beobachtete Enzym, die Glykase, wirklich in Traubenzucker umgewandelt, und diese Reaction kann, nach LINTNER (Chz. 16. R. 160), wie folgt als Darstellungsmethode verwerthet werden: man behandelt Stärkekleister bei 60 bis 63° mit Malzauszug bis zum Verschwinden der Jodfärbung, versetzt die Würze, welche etwa 20° Bx. zeigt, mit so viel nicht zu feinem Maisschrot dass sie ganz davon erfüllt ist, lässt dieses 30 bis 48 Stunden bei 60° einwirken, bis die specifische Drehung auf $\alpha_D = +53^{\circ}$ gesunken ist, kocht das Filtrat mit reiner Knochenkohle, concentrirt es nach abermaliger Filtration zum Syrup, und lässt diesen erkalten, wobei man womöglich einige fertige Krystalle einrührt; nach wenigen Stunden erhält man eine Krystallisation von Traubenzucker, die man durch Umkrystallisation völlig reinigt. Diese Glykase soll nach MORRIS (Centr. 93, 837) ein specifisches Enzym des Maises sein, und in anderen Getreidearten nicht, oder nur spurenweise, vorkommen.

An Stelle der pflanzlichen lassen sich auch thierische Enzyme benutzen; nach RÖHMANN (B. 25, 3654) setzt man zum abgekühlten Kleister aus 100 g Kartoffelstärke und 5 Liter Wasser 1 Liter Rinderblutserum und 100 ccm zehnprocentige Thymollösung, lässt 24 Stunden bei 32° stehen, fällt das Eiweiss vorsichtig und genau mit verdünnter Salzsäure, kocht auf, dickt das klare Filtrat zum Syrup ein, fällt Dextrin u. dergl. mit absolutem Methylalkohol, trägt das concentrirte Filtrat in sein mehrfaches Volum Methyalkohol ein, und filtrirt nochmals; nach einigen Tagen scheidet sich ein Krystallbrei aus, der aus dem Doppelsalze von Glykose und Chlornatrium besteht, durch Waschen

mit Methylalkohol und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird, und leicht auf reinen Traubenzucker verarbeitet werden kann. Es gelingt ohne Schwierigkeit, aus 100 g Stärke 40 g des Doppelsalzes zu erhalten. Vermuthlich enthält das Serum zwei Enzyme (RÖHMANN, B. 27, 3251), eine Diastase (die zunächst Maltose und Isomaltose bildet) und eine Glykase (die diese Zuckerarten in Traubenzucker überführt), die letztere aber in so überwiegender Menge, dass die Isolirung jener Zwischenproducte bisher nicht möglich war; geringere Mengen dieser Glykase, die schon durch Fällen mit Alkohol zerstört wird, scheinen auch im Pankreas, im Darmsafte, sowie im Speichel vorhanden zu sein, jedoch neben weit höheren Procentsätzen der Diastase.

Zur Darstellung kleiner Mengen chemisch reiner Glykose haben MOHR, SCHWARZ, NEUBAUER und MAUMENÉ Vorschriften gegeben. Nach MOHR (F. 12, 296) löst man möglichst guten Stärkezucker des Handels in seinem halben Gewichte Wasser, filtrirt die Lösung in einen unten zugestopften Glastrichter, und lässt diesen, mit einer Glasplatte bedeckt, mehrere Monate an einem kühlen Orte stehen; es krystallisirt Traubenzucker aus, den man durch Oeffnen des Stopfens vom flüssig gebliebenen Antheile trennt, mit Alkohol von 80 Proc. vollkommen auswäscht, erst an der Luft, dann über Chlorcalcium, und zuletzt unter vorsichtiger Anwendung von Wärme trocknet. Nach SCHWARZ (Ö. 7, 703) und NEUBAUER (F. 15, 188) trägt man in eine Mischung von 500 bis 600 ccm Alkohol von 80 Proc. und 30 bis 50 ccm rauchender Salzsäure, feingepulverten Rohrzucker bis zur Sättigung ein, und lässt in einem geschlossenen Gefässe stehen; bald beginnt sich Glykose krystallinisch auszuscheiden; nach vollendeter Krystallisation giesst man die saure Flüssigkeit ab, wäscht die Krystalle auf einem Filter mit Alkohol vollständig aus, und lässt sie an der Luft trocknen. Nach MAUMENÉ (C. r. 69, 1008) vermischt man Lösungen von Invertzucker und reinem Kochsalz, welches letztere sich nur mit dem Traubenzucker zu einer festen, krystallinischen Verbindung vereinigt; man wäscht die Krystalle zuerst mit einer gesättigten wässerigen Salzlösung und dann mit absolutem Alkohol; hierauf zerlegt man dieselben mit schwefelsaurem Silber, filtrirt vom Chlorsilber ab, dampft zur Trockne ein, und zieht aus dem Rückstande die Glykose mit absolutem Alkohol aus.

Alle diese Methoden liefern Traubenzucker, der noch ein Molecül Krystallwasser enthält; die wasserfreie Verbindung stellt

man aus dieser dar, indem man die Krystalle wiederholt mit absolutem Alkohol oder noch besser mit Methylalkohol auskocht. und schliesslich die Lösung längere Zeit im Sieden erhält; beim Erkalten scheiden sich wasserfreie Krystalle ab, die man mit absolutem Alkohol bezw. Methylalkohol auswäscht, abpresst, und sehr langsam, zuletzt bei 110°, trocknet.

Zur Darstellung reiner Glykose in grösserem Maassstabe bedient man sich der von HERZFELD, SOXHLET, MÜLLER, und OTTO angegebenen Methoden. Nach HERZFELD (N. Z. 3, 154) wird reinster Stärkesyrup des Handels wiederholt in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt; den so gereinigten Syrup lässt man bei 30° krystallisiren, löst den erhaltenen Krystallkuchen in Alkohol von 85 Proc., bewahrt die Lösung wohlverschlossen acht Tage auf, und lässt sie dann in flachen Gefässen, bei hoher Zimmertemperatur verdunsten; man erhält so reine weisse Krystalle von Glykose. Nach SOXHLET (J. pr. II, 21, 227) erwärmt man auf einem Wasserbade 12 Liter Alkohol von 90 Proc. mit 480 ccm rauchender Salzsäure auf 45°, und trägt langsam unter Umrühren 4 kg feingepulverten Rohrzucker ein, ohne die Temperatur über 50° steigen zu lassen. Nach zwei Stunden ist der Rohrzucker invertirt; man kühlt nun ab, trägt in die Lösung etwas wasserfreien Traubenzucker ein, den man vorher nach einer der oben besprochenen Methoden dargestellt hat, und rührt wiederholt stark um; durch den Zusatz von Glykose wird die alkoholische Lösung übersättigt, und scheidet nun binnen 12 Stunden 70 bis 80 Proc. der gewinnbaren Menge Traubenzucker als feines Krystallmehl aus. Wieder nach 24 Stunden saugt man ab, wäscht mit Alkohol von 90 Proc. bis zum Verschwinden der Chlorreaction aus, verdrängt mit absolutem Alkohol, und trocknet sodann das Mehl. Dieses kocht man hierauf 5 bis 10 Minuten mit Methylalkohol (vom specifischen Gewichte 0,810 bei 20°), filtrirt, kühlt die Lösung rasch ab, und schüttelt sie öfters; nach 24 Stunden ist die Krystallisation vollendet, und es haben sich kleine Krystallnadeln gebildet, ohne dass sich erst Traubenzucker als Syrup abgeschieden hat.

MÜLLER (J. pr. II, 26, 78) und OTTO (ebd. 26, 87) empfehlen folgende Methode zur Darstellung reiner Glykose: In einer Mischung von 600 ccm 80 procentigen Alkohols und 20 ccm rauchender Salzsäure, wird bei 20 bis 30° C., unter öfterem Umschütteln, binnen drei bis vier Wochen, so viel feingepulverter Rohrzucker gelöst, als die Lösung aufzunehmen vermag (etwa

300 g); man filtrirt dieselbe durch ein mit Alkohol benetztes Filter, und lässt sie an einem kühlen Orte vier bis sechs Wochen stehen, wobei Krystallisation eintritt. Man giesst nun das Flüssige ab, setzt 90 procentigen Alkohol zu, lässt bis zum nächsten Tage stehen, zerstösst die Krystallmasse, saugt sie mittelst der Pumpe ab, und zerreibt sie unter absolutem Alkohol; hierauf lässt man wieder bis zum folgenden Tage stehen, saugt nochmals ab, und wiederholt die angegebene Behandlung so oft, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Die Krystalle trocknet man 24 bis 48 Stunden bei 30 bis 40°, hierauf einige Tage bei derselben Temperatur über Chlorcalcium oder Schwefelsäure im Vacuum, und zuletzt sehr langsam bei 40 bis 100°; das so gewonnene Glykoseanhydrid ist chemisch rein, und braucht nicht mehr umkrystallisirt zu werden. Soll dies aber dennoch geschehen, so kann man hierzu auch gewöhnlichen Alkohol (statt nach SOXHLET Methylalkohol) verwenden: man kocht den Traubenzucker mit etwas weniger absolutem Alkohol als zu dessen vollständiger Auflösung nöthig ist, 5 bis 10 Minuten am Rückflusskühler, filtrirt durch einen Kochtrichter bei 100° in einen Kolben, verschliesst denselben, und setzt ihn sogleich unter einen Strom kalten Wassers; schon nach einigen Minuten scheidet sich festes Anhydrid aus, und an einem kühlen Orte ist, nach 24 Stunden die Krystallisation vollendet. Die Ausbeute beträgt 50 Proc.

TOLLENS räth, die zuerst gewonnene Glykose am Wasserbade in ihrem halben Gewichte Wasser zu lösen, die mit 2 Vol. Alkohol von 90 bis 95 Proc. versetzte Flüssigkeit einige Zeit mit reiner Knochenkohle zu digeriren, durch einen Warmwassertrichter zu filtriren, etwas Anhydrid einzurühren, das Krystallpulver mit Alkohol und Aether zu waschen, und es an der Luft zu trocknen.

Die directe Gewinnung von reiner Glykose aus Früchten, Honig, u. dergl., bietet meist wenig Aussicht auf Erfolg; Reinigungsoperationen aber sind stets mit viel Umständen und grossem Verluste an Material verbunden. SIEGLE z. B. empfahl (J. pr. I, 69, 148), Honig, eingedickte alkoholische Auszüge von Rosinen oder getrockneten Süsspflaumen, oder endlich den, durch Verdampfen kochsalzfreier diabetischer Harne erhaltenen Syrup, auf poröse Unterlagen (Ziegelsteine u. dergl.) zu bringen, welche den flüssigen Antheil allmählich einsaugen, und einen festen oder halbfesten Brei zurücklassen, den man weiter reinigen kann. Auch lässt sich, durch wiederholtes Ausziehen von Honig mit kaltem Alkohol, die leichter lösliche Fruktose (Lävulose) bis zu

einem gewissen Grade entfernen, und es bleibt Glykose zurück; doch enthält diese auch den etwa vorhandenen Rohrzucker, und wird meist von einer syrupösen, schwer entfernbaren Mutterlauge durchtränkt.

Formel; Synthese. Nachdem schon SAUSSURE (Bull. de Pharm. 6, 502), PROUST (A. ch. II, 36, 368), und GUÉRIN-VARRY (A. ch. II, 49, 248) die Zusammensetzung der Glykose annähernd genau bestimmt hatten, stellte LIEBIG für dieselbe die Formel $C_6H_{14}O_7$ auf (P. 31, 339); BERZELIUS zeigte aber 1837, dass hierbei ein Molecül Krystallwasser einbegriffen sei, und dass der wasserfreien Substanz die Formel $C_6H_{12}O_6$ zukomme. Die Moleculargrösse der Glykose wurde von TOLLENS und MAYER (B. 21, 1568), von BROWN und MORRIS (N. 57, 196), sowie von SCHUNCK und MARCHLEWSKI (B. 26, 942) nach RAOULT's Methode, von LADENBURG (B. 22, 1226) mittelst PFEFFER's Niederschlagsmembran geprüft, und $C_6H_{12}O_6 = 180$ befunden; diese Zahl stimmt auch zu der von MÜLLER (Centr. 91 b., 106) aufgestellten Beziehung $I = \frac{M}{2W}$, worin $I$ den isotonischen Coëfficienten von DE VRIES, $M$ das Moleculargewicht und $W$ die sogen. Molecularwerthigkeit bedeutet; für $M = 180$ und $W = (6 \times 4) + (12 \times 1) + (6 \times 2) = 48$ ergiebt sich nämlich $I = \frac{180}{96} = 1{,}88$, genau übereinkommend mit dem von DE VRIES durch den Versuch ermittelten Werthe. Für den von STERRY-HUNT (Am. 12, 565) gegen die Ergebnisse der RAOULT'schen Methode erhobenen Einwand, dass diese nicht das wahre Moleculargewicht des festen Körpers, sondern nur das, der beim Lösen entstehenden einfacheren Complexe anzeigten, fehlt es bisher an beweisendem Zahlenmaterial.

Die Constitution der Glykose, auf welche noch später im Zusammenhange zurückzukommen sein wird, drückt man gegenwärtig durch die Formel

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.COH$$

aus; für die Configuration giebt FISCHER (B. 24, 2683) das nachstehende Bild:

```
      COH
       |
   H—C—OH
       |
  HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
   H—C—OH
       |
      CH₂OH.
```

Synthetisch ist der Traubenzucker von FISCHER dargestellt worden (B. 23, 801). Auf die einzelnen Phasen der sehr verwickelten Reactionen lässt sich an dieser Stelle noch nicht eingehen; es sei hier nur erwähnt, dass man durch Condensation von Methylaldehyd, Acroleïn, oder Glycerose, inactive Fruktose gewinnt, den durch Reduction derselben entstehenden i-Mannit zu i-Mannose und i-Mannonsäure oxydirt, letztere durch Salzbildung in ihre beiden optisch-activen Componenten zerlegt, die d-Mannonsäure durch Erhitzen mit Chinolin auf 150 bis 155° zum Theile in die stereoisomere d-Glykonsäure umlagert, und deren Lakton zu Glykose reducirt.

### 2. Physikalische Eigenschaften.

Krystalle. Die wasserfreie Glykose, $C_6H_{12}O_6$, wie sie aus einer siedend gesättigten, absolut alkoholischen Lösung krystallisirt, bildet harte, zerbrechliche, nicht hygroskopische, sehr feine Nadeln vom Schmelzp. 146 bis 147° (DUBRUNFAUT, C. r. 23, 42; FISCHER, B. 23, 799; WINTER, Z. 37, 796; HESSE, A. 277, 302). Kocht man aber verdünnten Methylalkohol (spec. Gewicht 0,825 bei 20°) 10 bis 15 Minuten lang mit einem Ueberschusse von Traubenzucker, filtrirt, und lässt die Lösung, die ganz klar sein muss, einige Wochen lang an einem kühlen Orte stehen, so scheidet sich wasserfreie Glykose in dicken, harten, vollkommen durchsichtigen Krusten ab, die aus tafelförmigen spiegelnden Krystallen bestehen (SOXHLET, Z. 33, 340). Nach HESSE (A. 192, 169; B. 15, 2439) und nach BEHR (B. 15, 1104) kann Glykoseanhydrid auch aus reinen wässerigen Traubenzuckerlösungen erhalten werden, wenn man dieselben bis zu einem Wassergehalte von 12 bis 15 Proc. concentrirt, etwas krystallisirtes Anhydrid einrührt (0,00003 bis 0,00005 Proc. genügt schon), und bei 30

bis 35°, nach BECKE (N. Z. 28, 270) unterhalb 50° C., krystallisiren lässt; es entstehen so weisse, harte Massen säulenförmiger Krystalle, die sich vom anhängenden Syrupe leicht trennen lassen. Reine concentrirte Lösungen von gewöhnlichem Traubenzucker bedürfen nicht einmal des Zusatzes fertiger Anhydridkrystalle, vielmehr scheint bei höherer Temperatur die freiwillige Krystallisation des Anhydrides das normale Verhalten zu sein; demgemäss lassen sich auch solche, fabrikatorisch gewonnene Lösungen, im Vacuum direct auf Korn verkochen, und zwar besteht dieses ausschliesslich aus Anhydrid (LIPPMANN, Chz. 12. 787). Die, von RETGERS (Z. Ph. 9, 267) gemachte Beobachtung, dass ganz reine wässerige Lösungen, für fast alle Substanzen die wenigst günstigsten Bedingungen der Krystallisation bieten, bestätigt sich auch bei der Glykose, indem SEYBERLICH und TRAMPEDACH fanden, dass diese aus concentrirten Lösungen von ausgeprägt alkalischer Reaction ganz besonders leicht und rasch, in glatten, kräftigen Säulen des Anhydrides anschiesst (N. Z. 17, 185); schmilzt man z. B. die feuchten Kuchen des, durch Verzuckerung von Stärke mit Salpetersäure im Grossen gewonnenen Rohproductes bei 80 bis 90° im Wasserbade, erhitzt die Lösung auf 115°, rührt einige Anhydridkrystalle ein, lässt binnen 48 Stunden allmählich auf 18 bis 20° abkühlen, und saugt die Mutterlauge sofort ab, so erhält man unmittelbar eine reichliche Ausbeute an derartig krystallisirtem Anhydrid (SEYBERLICH, Z. 39, 84). Löst man wasserfreien Traubenzucker in kaltem Wasser für sich völlig auf, und trocknet eine dünne Schicht der concentrirten Lösung, so erhält man wieder wasserfreie Krystalle (SOXHLET, a. a. O.; SKRAUP, M. 10, 405); kocht man aber die Lösung vorher auf, so krystallisirt das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, und dieses entsteht auch, wenn man wasserfreie Glykose mit 12 Proc. Wasser am Wasserbade erwärmt, krystallisiren lässt, und die Krystalle über Schwefelsäure trocknet, oder wenn man die, aus einer kalt bereiteten concentrirten Lösung des Anhydrides anschiessenden Krystalle, mit der Mutterlauge längere Zeit in Berührung lässt (SEYBERLICH, a. a. O.); in verdünnter wässeriger Lösung wird aber das Krystallwasser nur ganz allmählich aufgenommen (SCHMIDT, A. 119, 92). Reibt man hingegen reines Anhydrid mit nur 10 Proc. Wasser zusammen, so erstarrt die Mischung schon binnen kurzer Zeit zu einer weissen, sehr harten und compacten, cementähnlichen Masse (KRIEGER, Z. 45, 10).

Die Krystalle des Glykose-Anhydrides gehören dem rhombischen Systeme an, sind hemiëdrisch, und zeigen das Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}704:1:0{,}335$ (BECKE, Kryst. 20, 297); die Hemiëdrie ist, wie bei den Krystallen aller optisch activen Stoffe, mit Enantiomorphie verbunden, d. h. es sind weder Symmetrie-Ebenen noch ein Symmetrie-Mittelpunkt vorhanden. Die von BECKE in früherer Zeit (Kryst. 5, 283) gemessenen, und als monoklin angesehenen Krystalle waren, wie er selbst später fand, und wie schon WULFF (Z. 38, 1089) richtig vermuthete, solche des Hydrates; sie sind monoklin, hemimorph, und haben das Axenverhältniss $a:b:c = 1{,}7350 : 1 : 1{,}9080$, $\beta = 97^0\ 59'$; stets ist nur die linke Seite der nach der $b$-Axe gestreckten Krystalle entwickelt, und das linke freie Ende zeigt schwerere Löslichkeit (BECKE, M. 10, 231; PRENDEL, Kryst. 18, 449). Nach BREZINA (J. pr. II, 21, 248) krystallisirt jedoch das Hydrat durchwegs in Zwillingen des triklinen Systems, und zwar ist $a:b:c = 1{,}734 : 1 : 1{,}922$, $\alpha = 91^0\ 32'$, $\beta = 98^0\ 10'$, $\gamma = 90^0\ 3'$, $A = 88^0\ 25'$, $B = 81^0\ 48'$, $B = 89^0\ 43'$; nach WULFF sind die isolirten Krystalle hemimorph, mit häufiger Zwillingsbildung, und fünfeckig, während die einseitig aufgewachsenen, BREZINA's Beobachtung gemäss, als sechseckige Platten erscheinen; da zwei Axenwinkel nahezu 90° betragen, so können die Krystalle, namentlich unvollkommen spiegelnde, leicht für monoklin angesehen werden.

Das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, in welchem einige Forscher, z. B. SKRAUP (M. 10, 405), den siebenatomigen Alkohol $C_6H_{14}O_7$ erblicken wollen, bildet blumenkohlartige Warzen, oder, aus Alkohol krystallisirt, glänzende sechsseitige Tafeln, die durchsichtig und doppelbrechend sind (BIOT, C. r., 23, 909); wird jedoch reine concentrirte Glykoselösung, die bei 90° C. etwa 44° Bé. zeigt, auf 35 bis 50° C. langsam abgekühlt, und bei dieser Temperatur, am besten in einem Wasserbade, bis zum völligen Erstarren so constant wie möglich erhalten, so entstehen grosse, durchsichtige, säulenförmige Krystalle (SOXHLET, N. Z. 8, 166). An einer aus den Tropen zurückgekommenen Ladung Stärkezucker haben HALSE und STEINER (N. 1877, 172) grosse Krystalle beobachtet, die theils dünne, harte, brüchige Rosetten, theils dichte, sehr harte, durchsichtige Krusten bildeten, und über deren Entstehung nichts Näheres bekannt ist. Der Schmelzpunkt liegt nach HESSE (A. 192, 169) bei 80 bis 84°, nach SCHUNCK und MARCHLEWSKI (B., 26, 942) bei 83°, nach SCHMIDT (A. 119, 92) und LIPPMANN (B. 12, 1648) bei 86°, nach HERMANN und TOLLENS bei

90° (Z. 35, 483), nach HALSE und STEINER bei 85 bis 90°. Je langsamer man erhitzt, desto allmählicher findet die Entwässerung statt, und desto höher findet man den Schmelzpunkt; im zugeschmolzenen Röhrchen tritt völliges Schmelzen erst bei über 100° ein; bei 60° entwässertes Hydrat kann man, wie schon BERTHELOT angab, sogar erheblich über 100° erhitzen, ohne dass es im Geringsten schmilzt. Für die specifische Cohäsion der schmelzenden Masse fand QUINCKE (P. 131, 623) die Coëfficienten $a^2 = 9$ qmm, und $a = 3$ mm. Das Krystallwasser entweicht beim Stehen des Hydrates über concentrirter Schwefelsäure im diffusen Lichte selbst nach Monaten nicht, wohl aber im directen Sonnenschein (TOLLENS, B. 9, 1531); beim allmählichen Erhitzen wird dasselbe schon unter 100° vollständig abgegeben, und man erhält eine weisse, weiche, hygroskopische Masse; dieselbe, jedoch fest und trocken, entsteht auch, wenn man kleine Mengen des Hydrates bei 50 bis 60° in einem warmen Luftstrome trocknet, und erst nach dem Entweichen des Krystallwassers auf 100° erwärmt. — Der Traubenzucker schmeckt süss, mit mehligem Beigeschmacke, versüsst jedoch kaum halb so stark, wie ein gleiches Gewicht Rohrzucker; nach SOXHLET (Centr. 84, 409) sind 100 Thle. desselben 43 Thln. Rohrzucker gleichwerthig, nach KRIEGER (Z. 45, 12) 45 Thln., nach BEHR (B. 15, 1106) 60 Thln., nach HERZFELD (D. Z. 12, 579) etwa 65 Thln.

Ein anderes Hydrat, $2(C_6H_{12}O_6) + H_2O$, ist der sogenannte hartkrystallische Traubenzucker; ANTHON (D. 168, 456) beschreibt denselben als eine sehr harte, rein weisse, körnige Masse, während MATEGCZEK (Z. 25, 873) ihn an der Luft zerfliesslich fand. HESSE (A. 192, 169) bezweifelt überhaupt die Existenz dieses Körpers, und hält ihn für ein Gemisch des Hydrates $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ und des Anhydrides $C_6H_{12}O_6$, wie sich ein solches aus sehr concentrirtem Syrup öfters ausscheidet.

Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht der wasserfreien Glykose ist nach GUÉRIN-VARRY 1,3861, nach HEINTZ 1,386, nach BÖDECKER 1,5384; das des Hydrates, nach demselben Forscher 1,5714. Das specifische Gewicht der gesättigten wässerigen Lösung ist nach POHL bei 15° 1,221, nach ANTHON bei derselben Temperatur 1,206. GRAHAM, HOFMANN und REDWOOD (S. 5, 229) fanden bei 17,5°:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Procente Traubenzucker . . | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Specifisches Gewicht . . . . | 1,01949 | 1,04013 | 1,06101 | 1,08245. |

Pohl stellt folgende Zahlen auf:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Procente $C_6H_{12}O_6$ . . . . . | 2 | 5 | 7 | 10 | 12 |
| Specifisches Gewicht . . . . | 1,0072 | 1,0200 | 1,0275 | 1,0406 | 1,0480 |
| Procente $C_6H_{12}O_6$ . . . . . | 15 | 17 | 20 | 21 | 25 |
| Specifisches Gewicht . . . . | 1,0616 | 1,0693 | 1,0831 | 1,0909 | 1,1021 |

Salomon (B. 14, 2711) giebt nachstehende Tabelle an, welche die bei 17,5° bestimmten, auf Wasser von 17,5° bezogenen specifischen Gewichte der Lösungen von 1 bis 60 g chemisch reiner, wasserfreier Glykose zu 100 ccm Wasser enthält:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,00375 | 21 | 1,0800 | 41 | 1,1530 |
| 2 | 1,0075 | 22 | 1,0838 | 42 | 1,1568 |
| 3 | 1,0115 | 23 | 1,0876 | 43 | 1,1605 |
| 4 | 1,0153 | 24 | 1,0910 | 44 | 1,1643 |
| 5 | 1,0192 | 25 | 1,0946 | 45 | 1,1680 |
| 6 | 1,0230 | 26 | 1,0985 | 46 | 1,1716 |
| 7 | 1,0267 | 27 | 1,1020 | 47 | 1,1753 |
| 8 | 1,0305 | 28 | 1,1058 | 48 | 1,1790 |
| 9 | 1,0342 | 29 | 1,1095 | 49 | 1,1825 |
| 10 | 1,0381 | 30 | 1,1130 | 50 | 1,1863 |
| 11 | 1,0420 | 31 | 1,1170 | 51 | 1,1900 |
| 12 | 1,0457 | 32 | 1,1205 | 52 | 1,1935 |
| 13 | 1,0495 | 33 | 1,1240 | 53 | 1,1968 |
| 14 | 1,0533 | 34 | 1,1275 | 54 | 1,2005 |
| 15 | 1,0571 | 35 | 1,1310 | 55 | 1,2040 |
| 16 | 1,0610 | 36 | 1,1348 | 56 | 1,2075 |
| 17 | 1,0649 | 37 | 1,1383 | 57 | 1,2100 |
| 18 | 1,0687 | 38 | 1,1420 | 58 | 1,2148 |
| 19 | 1,0725 | 39 | 1,1456 | 59 | 1,2183 |
| 20 | 1,0762 | 40 | 1,1494 | 60 | 1,2218 |

Löslichkeit. In Wasser ist die Glykose sehr leicht löslich; nach Anthon nehmen 100 Thle. Wasser bei 15° auf: 81,68 $C_6H_{12}O_6$; 89,36 $(C_6H_{12}O_6)_2 + H_2O$; 97,85 $C_6H_{12}O_6 + H_2O$; diese Lösungen sind weniger zähflüssig als gleichprocentige Rohrzuckerlösungen, und sind nicht fadenziehend. In Alkohol ist die Löslichkeit desto grösser, je verdünnter und heisser derselbe ist; bei 17,5° lösen sich nach Anthon in 100 Thln. Alkohol vom spec. Gewichte 0,837, 0,880, 0,910 und 0,590 je 1,95, 8,10, 16,01 und 32,5 Thle. wasserfreier Glykose; bei Siedehitze jedoch lösen 100 Thle. Alkohol vom spec. Gewichte 0,837 und 0,880, der erstere 27,7, der letztere 136,6 Thle. des Anhydrides. Auch in Methylalkohol, heissem Glycerin, alkoholischem und methylalkoholischem Ammoniak, und Anilin ist die Glykose löslich, nicht aber in Aether und in reinem Aceton (Pribram, M. 9, 402). In absolutem Eisessig löst sich

Traubenzucker bei 50 bis 60° nur wenig (Tollens und Mayer, B. 21, 1567), leicht aber bei höherer Temperatur (Schiff, A. 244, 19); doch fällt beim Erkalten der grösste Theil wieder aus. Essigsäure von 97 bis 98 Proc. löst auch in der Kälte viel Glykose und bildet eine syrupdicke Flüssigkeit, die beim Erwärmen Acetylderivate entstehen lässt. In Essigäther löst sich gleichfalls etwas Glykose auf.

Arrhenius prüfte die relative innere Reibung einer wässerigen, 1 Volumprocent Traubenzucker enthaltenden Lösung, und fand sie bei 0° C. 1,044, bei 24,7° C. 1,040, demnach grösser als die des reinen Wassers (Z. Ph. 1, 285).

Zahlreiche Salze, z. B. Calcium-Carbonat und -Sulfat, phosphorsaures, oxalsaures, und salpetersaures Calcium und Baryum, u. A. mehr, lösen sich in Glykoselösung erheblich leichter als in Wasser, scheiden sich jedoch bei steigender Concentration derselben zum grössten Theile wieder aus; genauere Zahlenangaben hierüber liegen indess nicht vor. — Die Löslichkeit des Acetons untersuchten Krug und Elroy (Centr. 92b., 158); 100 g Traubenzuckerlösung von 10, 20, 30, 40, 50 Proc. nahmen bei 15° C. 736,75, 255,28, 157,54 86,95, 36,16 g Aceton auf, bei 25° C. 747,86, 247,71, 149,83, 79,57, 33,02 g, bei 35° C. 761,54, 240,80, 142,53, 74,03, 31,18 g.

Kalorische Eigenschaften. Die älteren, von Frankland (1866), Ramsay (1879), Rechenberg (1880), und Danilewsky (1881) ermittelten Zahlen sind ungenau. Setzt man $C + O_2 = CO_2$ (gasförmig) zu + 94 Cal., und $H_2 + O = H_2O$ (flüssig) zu + 69 Cal., so beträgt die Verbrennungswärme des Glykose-Anhydrides, bei constantem Volum 3742,6 cal. für 1 g, 673,7 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Druck 673,7 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme aus $C_6$ (Diamant) + $H_{12}$ + $O_6$ 304,3 Cal. (Stohmann, Z. Ph. 6, 334; 10, 410). Für die nämlichen Werthe fanden Gibson (Z. Ph. 10, 413): 3754 cal., 675,7 Cal., 675,7 Cal., 302,3 Cal., sowie Berthelot und Recoura (A. ch. VI, 13, 304): 3762,6 cal., 677,2 Cal., 677,2 Cal., 300,8 Cal.; aus $C_6$ (Diamant) + 6 $H_2O$ (flüssig) berechnet sich jedoch die Bildungswärme auf — 113,2 cal., es findet also beträchtliche Wärmeabsorption statt. Die Verbrennungswärme des Glykosehydrates ist 3389,1 cal. für 1 g, 665,8 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 391,4 Cal., falls man an den von Rechenberg (J. pr. II, 22, 1) gegebenen Zahlen die nämlichen Correcturen anbringen darf, welche seine Bestimmungen für das Anhydrid, jenen Stohmann's gegenüber, erfordern.

Die Bildung von Glykose aus Stärke, nach der Gleichung $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$, entwickelt + 3,8 Cal., die aus Cellulose + 4,3 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305); die Hydrolyse des Dextrans verläuft indessen endotherm, — 7,5 Cal., und ebenso, nach BERTHELOT und VIEILLE (A. ch. VI, 10, 461) jene des Dextrins, — 5,8 Cal.

Die Lösungswärme des Anhydrides bestimmte BERTHELOT (C. r. 99, 1097) zu — 2,25, die des Hydrates zu — 3,93 Cal. Dass beim Lösen in Wasser, je nach der Concentration, die Temperatur um 4 bis 6°, beim Lösen in Alkohol um 4 bis 5° sinkt, hatte schon DUBRUNFAUT beobachtet; übergiesst man z. B. 12 g krystallisirte Glykose mit 10 ccm Wasser von 22,4°, so fällt die Temperatur beim Umschütteln sofort auf 16,4°, also um volle 6° (HAMMERSCHMIDT, Z. 40, 945).

Die Gefrierpunkts-Erniedrigung, die durch Auflösen von Glykose in Wasser bewirkt wird, bestimmte zuerst ARRHENIUS genauer (Z. Ph. 2, 491):

| Gramm in 100 ccm | Gramm-Molecüle im Liter | Gefrierpunkt | Moleculare Erniedrigung |
|---|---|---|---|
| 1,211 | 0,0673 | 0,132 | 1,96 |
| 3,028 | 0,1680 | 0,340 | 2,02 |
| 7,570 | 0,4210 | 0,845 | 2,01 |
| 12,620 | 0,7010 | 1,460 | 2,08 |

Zu ähnlichen, zum Theile aber noch höheren Zahlen, welche stets erheblich grösser ausfallen als die Constante für reines Wasser, gelangte JONES (Z. Ph. 12, 641); wie jedoch schon PICKERING (N. 69, 81) und LOOMIS (P. II, 51, 500) vermutheten, sind die Resultate von JONES mit erheblichen Fehlern behaftet, und dies gilt auch für jene von ARRHENIUS. Nach den Untersuchungen von NERNST und ABEGG (Chz. 18, R. 194; Z. Ph. 15, 681), sowie von WILDERMANN (Z. Ph. 15, 337), verursachen nämlich gewisse physikalische Umstände, namentlich die Höhe der Aussentemperatur, bei derartigen Beobachtungen leicht sehr erhebliche Differenzen, die bei früheren Messungen noch unbekannt waren, oder unbeachtet blieben; corrigirt man dieselben, so gelangt man z. B. beim Rohrzucker (siehe diesen) zum normalen, mit der Theorie übereinstimmenden Werthe 1,86 für die moleculare Depression, und ebenso dürfte dies, da der Fall ein ganz analoger ist, auch bei der Glykose zutreffen. Vorausgesetzt ist hierbei, dass die Lösungen jenen Verdünnungsgrad nicht wesentlich überschreiten, für welchen die einschlägigen theoretischen Gesetze (siehe bei Rohrzucker) abgeleitet wurden.

Für concentrirtere Lösungen fand ABEGG (Z. Ph. 15, 222) nachstehende Werthe ($n$ bedeutet die Concentration in Gramm-Mol. auf 1 Liter Lösung, und $t$ die Gefrierpunkts-Erniedrigung):

| $n$ | $t$ |
|---|---|
| 0,262 | 0,498 |
| 0,525 | 1,040 |
| 0,700 | 1,435 |
| 1,049 | 2,305 |
| 1,399 | 3,250 |
| 2,100 | 5,605 |
| 2,782 | 8,710 |

Optisches Verhalten. Wie BIOT (A. ch. II, 4, 90) entdeckte, ist die Glykose optisch activ, und zwar rechtsdrehend; über die Grösse des specifischen Drehungsvermögens finden sich zahlreiche Angaben.

Für die Uebergangsfarbe $\alpha_j$ zeigt das Hydrat:

59,10° TOLLENS
58,68° SALOMON
58,65° BROWN und HERON
57,70° JODIN
57,60° ALLEN
57,44° BÉCHAMP
57,00° SCHMIDT
57,00° O'SULLIVAN
56,00° BERTHELOT
55,52° HÖNIG und SCHUBERT
55,15° PASTEUR
55,10° MITSCHERLICH
54,36° HÖNIG und SCHUBERT
54,20° HABERMANN und HÖNIG
53,20° DUBRUNFAUT
52,47° CLERGET und LISTING
52,00° BONDONNEAU.

Für den gelben Strahl $\alpha_D$ zeigt das Hydrat:

54,60° SACHSSE
53,50° HOPPE-SEYLER
53,50° WIECHMANN
53,30° MATEGCZEK
53,12° HABERMANN und HÖNIG
53,10° NEUBAUER
53,10° TOLLENS
53,05° WINTER
53,04° FLECHSIG
53,00° LANDOLT
52,89° PRIBRAM
52,85° SOXHLET
52,85° WOHL
52,76° HÖNIG u. JESSER
52,74° BORNTRÄGER
52,70° SALOMON
52,70° WINTERSTEIN
52,68° SCHMOEGER
52,67° SCHULZE
52,64° WINTERSTEIN
52,55° SCHULZE
52,54° TIEMANN und DE LAIRE
52,40° BOURQUELOT und TROISIER
52,40° WENT und PRINSEN-GEERLIGS
52,30° HERMANN und TOLLENS
52,00° FISCHER
51,80° EFFRONT
51,80° bis 51,17° HESSE.

Hiervon gelten die Werthe von PRIBRAM (M. 9, 399), WINTER (Z. 37, 796), LANDOLT (B. 21, 191; Z. 38, 29), und WIECHMANN (Z. 42, 445) für $\alpha_D^{20^\circ}$, der von SCHMOEGER (Z. 41, 785) für $\alpha_D^{0}$.

Für die Uebergangsfarbe $\alpha_j$ zeigt das Anhydrid:

53,03° MITSCHERLICH
52,51° HÖNIG und SCHUBERT.

Für den gelben Strahl $\alpha_D$ zeigt das Anhydrid:

| | |
|---|---|
| 52,15° OST | 48,27° TOLLENS |
| 51,54° OST | 48,23° WINTER |
| 50,37° FUDAKOWSKI | 48,20° LEBAIGUE |
| 50,00° HESSE | 46,34° HESSE. |

Hiervon gelten die Werthe von OST (B. 24, 1641) für $\alpha_D^{20°}$, die von LEBAIGUE (Mon. III, 12, 1107) und WINTER (Z. 37, 796) für $\alpha_D^{10°}$.

Die grosse Verschiedenheit dieser, an Traubenzucker der mannigfaltigsten Herkunft bestimmten Zahlen, rührt theils von der Schwierigkeit her, ganz reine Präparate darzustellen, theils ist sie in dem Umstande begründet, dass man früher das specifische Drehungsvermögen für unabhängig von der Concentration der Lösung hielt, und es daher ohne Rücksicht auf diese feststellte. Erst die grundlegenden Untersuchungen von TOLLENS (B. 9, 1531 und Z. 27, 874; B. 17, 1758 und 2234) zeigten, dass bei allen, auch bei sehr verdünnten Lösungen, die specifische Drehung mit steigender Concentration zunimmt; bezeichnet man mit $p$ und $q$ die Gewichtsmengen activer Substanz und inactiver Flüssigkeit in 100 Gewichtstheilen Lösung, so ergiebt sich, den älteren Versuchen nach, in wässeriger Lösung bei 20° C.:

für das Hydrat: $p = 8$ bis 91; $\alpha_D = 47{,}925 + 0{,}015534\,p + 0{,}0003883\,p^2$;
$q = 9$ „ 92; $\alpha_D = 53{,}362 - 0{,}093194\,q + 0{,}0003883\,q^2$;
für das Anhydrid: $p = 7$ „ 83; $\alpha_D = 52{,}718 + 0{,}017087\,p + 0{,}0004271\,p^2$;
$q = 17$ „ 93; $\alpha_D = 58{,}698 + 0{,}10251\,q + 0{,}0004271\,q^2$.

Aus den späteren, mit noch reinerem Material angestellten Versuchen berechnet sich:

für das Hydrat: $\alpha_D = 47{,}73 + 0{,}015534\,p + 0{,}0003883\,p^2$;
für das Anhydrid: $\alpha_D = 52{,}50 + 0{,}018796\,p + 0{,}00051683\,p^2$.

Diesen Formeln gemäss, welche für alle Concentrationen von 0 bis 100 gelten, ist die Drehung sehr verdünnter Lösungen am geringsten, beträgt bei $p = 10$ + 47,92° für das Hydrat, + 52,74° für das Anhydrid, und erreicht für $p = 100$, d. h. für das trockene reine Hydrat + 53,17°, für das trockene reine Anhydrid + 59,51°. — Zu einer etwas abweichenden Formel gelangte RIMBACH (Z. Ph. 9, 706); er fand für das Anhydrid:

$\alpha^{20}_D = 52{,}276 - 0{,}04431\,p$, und zwar innerhalb der Grenzen $p = 5{,}078$ bis $30{,}022$.

Die Zunahme des Drehungsvermögens ist bei verdünnten Lösungen, bis zu etwa 14 g Glykose in 100 ccm, ziemlich unerheblich, man kann daher, nach LANDOLT, bis zu dieser Grenze den SOXHLET'schen Werth $\alpha_D = +52{,}85°$ als constant annehmen. Unter dieser Voraussetzung berechnet sich die Concentration $c$ einer Lösung, die in einer Röhre von $l$ Decimeter Länge beobachtet, den Drehungswinkel $\alpha$ ergab, aus der Formel:

$c = 1{,}8921\,\frac{\alpha}{l}$; für $l = 2$ Decimeter ist $c = 0{,}94605\,\alpha$, d. h. 1° Drehung zeigt 0,94605 g wasserfreier Glykose in 100 ccm Lösung an. Für concentrirtere Lösungen, bei denen die Zunahme der specifischen Drehung eine grössere ist, hat LANDOLT aus den älteren Beobachtungen von TOLLENS zwei Interpolationsformeln abgeleitet, welche aus dem, mittelst einer Röhre von 2 dm Länge, für den gelben Strahl $D$ beobachteten Drehungswinkel $\alpha$, die entsprechende Anzahl Gramme wasserfreier Glykose in 100 ccm Lösung ($c$) und in 100 g Lösung ($p$) zu berechnen gestatten:

$$c = 0{,}94727\,\alpha - 0{,}0004233\,\alpha^2;\quad p \doteq 0{,}94096\,\alpha - 0{,}0031989\,\alpha^2.$$

Aus den späteren Beobachtungen von TOLLENS ergiebt sich nach LANDOLT (B. 21, 191; Z. 38, 29) der etwas abweichende Ausdruck $p = 0{,}948\,\alpha - 0{,}0032\,\alpha^2$; WENDER fand diesen auch noch für sehr starke Verdünnungen, bis $p = 0{,}1$ herab, gültig (B. 24, 2202). — Um für das Anhydrid ermittelte Zahlen auf das Hydrat umzurechnen, hat man sie um ein Zehntel ihres Betrages zu vermehren.

Bemerkenswerth ist es, dass beim Verdünnen concentrirter Lösungen, die höhere Rotation derselben nicht sogleich der niedrigeren der verdünnten Lösung Platz macht, sondern nur langsam und ganz allmählich in diese übergeht (GUBBE, Z. 34, 1345).

Diejenige Menge Traubenzucker, welche in 100 ccm gelöst, bei $l = 2$ dm dieselbe Ablenkung ergiebt, wie eine Quarzplatte von 1 mm Dicke, ist nach MATEGCZEK 20,2712 g; da die äquivalente Menge Rohrzucker 16,3226 g ist, so beträgt nach diesem Forscher die Polarisation von 1 Thl. Glykose 80,52 Proc. von der eines gleichen Gewichtes Rohrzucker; diese Angabe trifft natürlich bloss annähernd zu.

HOPPE-SEYLER (F. 1866, 412) hat nachgewiesen, dass die Rotationsdispersion des Traubenzuckers mit derjenigen des Quarzes fast völlig übereinstimmt:

| | $\alpha_C$ | $\alpha_D$ | $\alpha_E$ | $\alpha_F$ |
|---|---|---|---|---|
| Glykose ($G$) . . . . | 42,45 | 53,45 | 67,90 | 81,30 |
| Quarz ($Q$) . . . . | 17,22 | 21,67 | 27,46 | 32,69 |
| $\frac{G}{Q}$ . . . . . . . . . | 2,46 | 2,47 | 2,47 | 2,49 |

Man kann daher Traubenzucker auch mittelst eines gewöhnlichen Polarimeters mit Quarzkeil-Compensation bestimmen; entspricht der Hundert-Punkt der Scala der Drehung einer Lösung von 26,048 g Rohrzucker in 100 ccm Wasser, so wird man 32,683 g Glykose in 100 ccm auflösen müssen, um bei 2 dm Rohrlänge diese selbe Ablenkung zu erreichen. Es zeigt dann jeder Scalentheil 0,3268 g Glykoseanhydrid in 100 ccm Lösung an.

Das Drehungsvermögen der Glykose ist von 0 bis 100° C. constant (DUBRUNFAUT; MATEGCZEK, Z. 25, 873), nimmt aber beim längeren Erwärmen reiner Traubenzuckerlösungen ab, jedenfalls infolge beginnender Zersetzung (HESSE, A. 176, 102; DURIN). In alkoholischer Lösung ändert es sich nach JODIN (C. r. 58, 613) nicht, nach WINTER (Z. 37, 796) nimmt es, je nach der Menge und Concentration des Alkohols, um einige Zehntel Grade zu. Bei Zusatz von Aceton wächst mit der Menge desselben auch das Drehungsvermögen (WENDER, Chz. 13, R. 168; PRIBRAM, M. 9, 395); in Lösungen, die $c = 15{,}68$ g Anhydrid in 100 ccm enthielten, und ohne Acetonzusatz den directen Drehungswinkel 16,587° ergaben, gilt die Beziehung $\alpha_D = 16{,}587 + 0{,}026\,x$, wenn $x$ den Procentgehalt an Aceton bezeichnet. Beträgt $x$ 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 40, 50, so hat man $\alpha_D^{20°} = 52{,}89$, 53,29, 53,63, 53,94, 54,23, 54,53, 54,81, 56,19, 57,03. Solche Lösungen, die eine höhere specifische Zähigkeit als wässerige besitzen, zeigen sogenannte Halbrotation, so z. B. findet man für $x = 40$ bezw. 50, anfangs $\alpha_D^{20°} = 17{,}010°$ bezw. 16,587°, nach 24 Stunden 17,575° bezw. 17,245°, und nach 48 Stunden 17,587° bezw. 17,884°.

In durch Salz- oder Schwefelsäure sauren Lösungen, z. B. in jenen, die sich bei der Bestimmung des Rohrzuckers nach der Inversionsmethode bilden, bleibt die Rotation der Glykose unverändert (JUNGFLEISCH und GRIMBERT, C. r. 108, 144; ULLIK, Centr. 92, 433); Alkalien hingegen vermindern dieselbe bedeutend, so z. B. ergab eine Lösung, die in 100 ccm 6,9 g Glykose und 0,98 g Kalk enthielt, $\alpha_j = +33{,}3°$ (JODIN, C. r. 58, 613; ULLIK, a. a. O.). PRIBRAM (M. 9, 395), sowie WENDER (B. 24, 2203) untersuchten die, für die analytische Praxis wichtige Einwirkung einiger normaler Bestandtheile des Harnes; in sehr verdünnter Lösung

bleiben alle, einige, z. B. die Phosphate, aber auch in concentrirterer, ohne, oder fast ohne Einfluss. Für Traubenzuckerlösungen von $c = 15{,}797$ fand sich, bei Zusatz von 0, 4, 8, 12, 16 Proc. Harnstoff, $\alpha_D^{20^0} = 52{,}91$, 52,84, 52,61, 52,23, 51,95; für Lösungen von $c = 16{,}46$, bei Zusatz von 0, 2, 4, 6, 8, 10 Proc. Ammoniumcarbonat, $\alpha_D^{20^0} = 52{,}83$, 52,44, 52,22, 51,36, 51,11, 50,85. Chlormagnesium übt, nach Rimbach (Z. Ph. 9, 706), keine nennenswerthe Wirkung aus; Lösungen, die in 100 g, neben Wasser, 30,005, 29,984, 20,065, 10,064, 10,038, 10,026 g Glykose, sowie 16,987, 8,355, 19,408, 9,548, 10,038, 10,742 g Chlormagnesium enthielten, ergaben $\alpha_D^{20^0} = 53{,}34$, 53,09, 52,69, 52,48, 52,38, 52,15. Hingegen ruft Chlorcalcium beträchtliche Steigerungen der Rotation hervor; Lösungen, die in 100 g, neben Wasser, 30,031, 30,449, 19,916, 20,055, 9,923, 9,926, 5,188, 4,950 g Glykose, sowie 13,952, 6,967, 15,968, 8,008, 17,962, 9,023, 18,903, 9,524 g Chlorcalcium enthielten, ergaben $\alpha_D^{20^0} = 60{,}69$, 55,57, 60,50, 55,53, 60,11, 54,81, 60,437, 54,904. Diese grossen Verschiebungen zeigen sich nicht allein durch einfache Veränderungen des Lösungsmittels verursacht; sie sind fast lediglich von der Concentration der Salzlösung abhängig, dagegen nicht mitbedingt von jener der Zuckerlösung, ähnlich wie dies Farnsteiner auch beim Rohrzucker feststellte (s. bei diesem).

Die angeführten Zahlen für die specifische Drehung der krystallisirten Glykose gelten jedoch **nicht** für auf kaltem Wege **frisch** dargestellte Lösungen derselben; in diesen zeigt der Traubenzucker die 1846 von Dubrunfaut (C. r. 23, 38; 42, 228) entdeckte Erscheinung der **Birotation**, d. h. er besitzt ein fast doppelt so grosses Rotationsvermögen als in normalem Zustande. Dubrunfaut fand es $+100{,}40^0$, Horsin-Déon (J. fabr. 20, 37) $+106^0$, Urech (B. 17, 1548) $+110{,}58^0$, wenn $\alpha_D$ constant $+52{,}655^0$, Hermann und Tollens (Z. 35, 484) für die zehnprocentige Lösung $+94{,}3^0$, Hesse (A. 176, 102), für die sechsprocentige Lösung $+91{,}0^0$, Tollens und Kent (Z. 35, 40) für die neunprocentige Lösung, eine halbe Stunde nach deren Bereitung, $+88{,}068^0$. Genauere Untersuchungen stellten Parcus und Tollens (A. 257, 164; Z. 40, 841) an zwei Lösungen an, die 1,8194 bezw. 1,1051 g Glykose in 20 ccm Wasser enthielten; die erstere zeigte, $5^1/_2$ Minuten nach dem Auflösen, $\alpha_D = +105{,}16$, nach 10 Minuten $+101{,}55^0$, nach 15, 25, 50, 70, 90 Minuten $\alpha_D = +96{,}99^0$, $+87{,}86^0$, $+72{,}26^0$, $+63{,}33^0$, $+59{,}71^0$, nach 6 Stunden $+52{,}49^0$; die letztere nach 7 Minuten $\alpha_D = +104{,}26^0$, nach

15, 30, 60 Minuten $\alpha_D = +98,63^0$, $+88,61^0$, $+73,58^0$, nach 7 Stunden $+52,60^0$. HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 939) berechnet aus diesen Versuchen als Anfangszustände $A = +115^0$ bezw. $+110^0$, die sich zu den Endzuständen, $E = +52,49^0$ bezw. $+52,60^0$, verhalten: wie $A : E = 2,17 : 1$, bezw. $= 2,09 : 1$, oder rund $= 2 : 1$.

Während das hohe Drehungsvermögen, namentlich das concentrirter Lösungen, in der Kälte nur allmählich (bei 0° etwa binnen 18 Stunden), auf das normale herabsinkt, geschieht dies bei höherer Temperatur viel rascher, und fast augenblicklich beim Kochen. Zusatz von Alkohol und Methylalkohol verlangsamt, Zusatz von Säuren beschleunigt den Rückgang, und in absolut alkoholischen Lösungen behält der Traubenzucker dauernd die höhere Rotation (HORSIN-DÉON, J. fabr. 20, 37).

Das Auftreten höherer oder niedrigerer Drehungen, dessen verschiedene Erscheinungsformen, die im Vorgehenden (bei der Arabinose, Xylose, Rhamnose etc.) schon wiederholt erwähnt wurden, sich zweckmässig unter dem Gesammtnamen der „Multirotation" zusammenfassen lassen, ist bereits Gegenstand zahlreicher Erklärungsversuche geworden, welche aber vorzugsweise nur den am längsten und besten bekannten der einschlägigen Fälle, die Birotation der Glykose betrafen, während sie den übrigen zumeist keine, oder keine genügende Aufmerksamkeit schenkten, und dadurch mehr oder minder einseitig verbleiben. Bereits BIOT (Mém. 15, 838) deutete das Sinken der hohen Anfangsdrehung entweder auf einen allmählichen Zerfall der zunächst in der Lösung vorhandenen complicirten Krystall-Molecüle, — eine Theorie, die neuerdings WYROUBOFF (C. r. 115, 832) wieder aufgenommen hat —, oder auf eine Hydratbildung. Nach PASTEUR (C. r. 42, 347) ist in der Lösung, „je nach dem Verhältnisse der gebundenen Wärme" entweder krystallisirte Glykose vorhanden, oder amorphe, und letztere, die aus ersterer sowohl beim Schmelzen als beim Lösen entsteht, zeigt die geringere Drehung; dass das Lösen ebenso wie das Schmelzen wirken müsse, ist auch die Ansicht DUBRUNFAUT's (C. r. 42, 739), denn da ohne Schmelzung dargestelltes Anhydrid die hohe Rotation zeigt, so kann durch Anhydridbildung nur dann eine Verminderung der Drehung erzielt werden, wenn gleichzeitig Schmelzung, oder eine dieser gleichwerthige Veränderung erfolgt. Nach BÉCHAMP (C. r. 42, 640 und 896; A. ch. III, 48, 499; Bl. III, 9, 401 und 511) vermag das Glykose-Anhydrid in zwei Formen auf-

zutreten, je nachdem man es mit Schmelzung bei 100°, oder ohne Schmelzung unterhalb 100° darstellt; die erste Form ist amorph, schmilzt leicht bei 100°, besitzt die kleinere constante Drehung, und löst sich in Wasser ohne directe und unmittelbare Hydratbildung; die zweite Form schmilzt erst weit über 100°, löst sich in Wasser unter sofortiger Bildung des krystallinischen, birotirenden Hydrates, und geht dann, unter allmählicher Wasserabspaltung, in die erste Form über. Auch nach TOLLENS (B. 26, 1799) löst sich die höher schmelzende Anhydridform in Wasser unter Hydratbildung, wobei die Temperatur erst sinkt und dann wieder etwas steigt, während beim Lösen des Hydrates die Temperatur zwar auch etwas fällt, nachher aber sich nicht wieder erhöht; die Birotation muss hiernach durch eine allmählich eintretende Dissociation des anfangs entstehenden Hydrates bedingt sein. Nach ERDMANN (1855) hängt das Wesen der Birotation mit der Fähigkeit der Glykose zusammen, in zwei Modificationen aufzutreten, einer krystallinischen und einer amorphen; nur die erstere zeigt Birotation, die letztere aber giebt sogleich die normale Drehung, und es muss daher die krystallinische Modification, wenn sie sich in Lösung befindet, langsam in die amorphe übergehen. Hiermit stimmt es überein, dass zwar z. B. wasserfreie, aus absolutem Alkohol krystallisirte Glykose Birotation besitzt, nicht aber das durch Schmelzen gewonnene Anhydrid, oder überhaupt geschmolzener Traubenzucker (SCHMIDT, A. 119, 95; HAMMERSCHMIDT, Z. 40, 954). Der in Lösung befindliche amorphe, niedrig drehende Zucker, kann, nach HESSE (B. 15, 2349), durch Einrühren einiger fertiger Krystalle umgelagert, und wieder in die krystallinische und birotirende Modification verwandelt werden.

HAMMERSCHMIDT erklärt die eigentliche Multirotation für eine physikalische Erscheinung, veranlasst durch den Zusammentritt von Molecülen zu Molecülcomplexen krystallinischer und optisch-activer Bauart. Der Uebergang der Anfangsdrehung $A$ in die constante Enddrehung $E$ vollziehe sich derart, dass die Menge der aus $A$ in $E$ übergeführten Substanz der Menge der in $A$ vorhandenen stets proportional ist, und einen stets gleichbleibenden Bruchtheil derselben bildet, ohne dass sich jedoch immer ein einfaches und sicheres Verhältniss $A : E$ aufstellen lässt. Multirotation tritt niemals an amorphen Körpern auf, an allen übrigen aber als Plus- und als Minus-Rotation, so dass sie sich der Beobachtung entzieht, falls diese beiden Modificationen im Gleichgewichte stehen. Die beim Erhitzen oder Verdünnen von

Lösungen wahrnehmbaren Multirotations-Erscheinungen hingegen, beruhen auf chemischen Vorgängen, z. B. Hydrat- und Anhydrid-Bildungen. Nach dieser Theorie sind von jedem optisch-activen Stoffe neun Modificationen denkbar, acht active, und eine inactive.

| Bau des Moleculs: | Bau des Molecülkrystalles: | Die frische Lösung zeigt: |
|---|---|---|
| 1. + drehend | + drehend | *d* Plusrotation |
| 2. + „ | — „ | *d* Minusrotation |
| 3. + „ | ± im Gleichgewichte | Constante *d* Rotation |
| 4. — „ | — drehend | *l* Plusrotation |
| 5. — „ | + „ | *l* Minusrotation |
| 6. — „ | ∓ im Gleichgewichte | Constante *l* Rotation |
| 7. + „ amorph | Molecülkrystalle nicht vorhanden | *d* Rotation |
| 8. — „ „ | | *l* Rotation |
| 9. ± im Gleichgewichte; amorph | | Inactivität. |

Es bezeichnen hierbei *d* und *l* die Drehungsrichtungen des Körpers, Plusrotation die Veränderung der Rechts- oder Linksdrehung des Molecüls durch den rechts- oder linksdrehenden Bau des Molecülkrystalles, und Minusrotation die Veränderung der Rechts- oder Linksdrehung des Molecüls durch den links- oder rechtsdrehenden Bau des Molecülkrystalles. Da nun in Lösungen verschiedener Temperatur und Concentration kein einfacher Uebergang aus dem krystallisirten in den amorphen Zustand stattfindet, so kann das Verhältniss $A : E$ nicht allgemein constant sein, denn es sind stets wechselnde, wenn auch für jeden einzelnen Fall bestimmte Mengen der krystallisirten und amorphen Modification gleichzeitig zugegen; die scheinbar einfache Umwandlung der Drehung ist also in Wahrheit eine sehr verwickelte, und durch das Nebeneinandergehen mehrerer physikalischer und chemischer Reactionen bedingte. Es können daher auch die, aus den Versuchen von Parcus und Tollens berechneten Zahlen nur annähernd richtig sein, um so mehr als sie vom gewählten Lösungsmittel abhängig sind, und die Langsamkeit der Auflösung, sowie die während derselben stattfindende Wärmeabsorption, störend einwirken. — Zu theilweise analogen Schlussfolgerungen gelangte auch Muller (C. r. 118, 425).

Fischer (B. 23, 2626) glaubt die Ursache der Birotation darin zu finden, dass sich wasserfreier Traubenzucker erst als $C_6H_{12}O_6$ löse, dann aber allmählich, unter Addition von einem Molecül Wasser, in den siebenwerthigen Alkohol $C_6H_{14}O_7$ übergehe, welchem die schwächere, aber erst nach völliger Vollendung

der Reaction constant bleibende, niedrigere Drehung zukomme. Dieser, übrigens schon von früheren Forschern aufgestellten Hydrat-Theorie, der sich RAYMAN's Ansicht von der Fortdauer der Birotation in absolut alkoholischer Lösung infolge Bildung eines Alkoholates (B. 21, 2051) passend zugesellt, schliesst sich auch JACOBI an (A. 272, 170; N. Z. 29, 271); er erklärt die Birotation durch die Existenz von Verbindungen zwischen dem gelösten Körper und den Lösungsmitteln, also von Hydraten, Alkoholaten, u. s. f., denen andere Drehungen zukommen, als dem ursprünglichen Stoffe selbst. Die Thatsache, dass frisch bereitete Lösungen von Glykose (und anderen Zuckerarten) mit manchen Mitteln, z. B. mit Phenylhydrazin, viel rascher und vollständiger reagiren als längere Zeit gestandene, lässt sich ebenfalls am besten durch die Annahme einer Veränderung der anfänglich freien Aldehydgruppe deuten, und dies gereicht der entwickelten Hypothese in gewissem Grade zur Stütze.

Vorerst dürfte indessen wohl keine der bezeichneten Anschauungsweisen für völlig befriedigend erachtet werden, vielmehr zeigt noch jede derselben Lücken, und bietet dem Verständnisse gewisse Schwierigkeiten. Die Theorie von PASTEUR und ERDMANN lässt es unklar, wie man sich das Amorphwerden der Glykose beim Lösen, — das übrigens auch WULFF (Z. 38, 228) ganz allgemein voraussetzt —, vorzustellen habe, und inwiefern erhöhte Temperatur und Zusatz von Säuren beschleunigend, Zusatz von Alkohol oder Methylalkohol aber verzögernd auf diese Umwandlung einwirken müsse. Der BIOT'schen und HAMMERSCHMIDT'schen Lehre von den Molecülcomplexen widersprechen die Beobachtungen von BROWN und MORRIS (N. 57, 196) sowie von ARRHENIUS (Z. Ph. 2, 500), denen gemäss auch die birotirende Glykose die Moleculargrösse $C_6H_{12}O_6$ besitzt, welche beim Sinken der Birotation keinerlei Veränderung erleidet.

Die Annahme von BÉCHAMP und TOLLENS setzt, wie schon ERDMANN und später OSTWALD (Z. Ph. 12, 799) hervorhoben, voraus, dass eine stabile Verbindung zunächst freiwillig in eine instabile übergehe, um sich unter unveränderten Bedingungen wieder rückwärts in die stabilere Form zu verwandeln; auch klärt sie den Zusammenhang zwischen den optischen und calorischen Erscheinungen nicht genügend auf. Der Hydrat-Theorie FISCHER's, RAYMAN's und JACOBI's wieder steht es entgegen, dass auch die krystallisirten Hydrate der Glykose (und anderer Zuckerarten) Birotation zeigen, was offenbar nicht der

Fall sein dürfte, wenn die einfache Anlagerung von Wasser das bedingende Moment für das Verschwinden der höheren Drehung wäre; daher hat sich JACOBI z. B. bei der krystallisirten Rhamnose schon zu einer secundären Hypothese veranlasst gesehen, nämlich zur Annahme complicirterer Hydratbildung. Endlich vermag keine jener Theorien das merkwürdige, von TOLLENS und SCHULZE (L. V. 40, 367; A. 271, 219; Z. 42, 750) beobachtete Verschwinden der Birotation, sowie überhaupt sämmtlicher so verschiedener Multirotations-Erscheinungen, unter dem Einflusse des Ammoniaks zu erklären.

Löst man z. B. Traubenzucker in Ammoniakwasser von 0,1 Proc. Ammoniakgehalt, so erhält man sofort die constante Drehung $\alpha_D = +52{,}7^0$, und es zeigt sich keine Spur von Birotation; noch bei 0,01 Proc. Ammoniakgehalt wird dieselbe binnen 12 Minuten völlig aufgehoben, und erst bei 0,001 Proc. ist kein sicherer Einfluss mehr bemerklich. Ebenso zeigte eine Lösung von Glykosehydrat (3,01 g in 30 ccm) in Wasser, 10 Minuten nach der Bereitung, $\alpha_D = +90{,}69^0$, und nach 20 Stunden $\alpha_D = +48{,}31^0$, während die Lösung in Ammoniakwasser von 0,1 Proc. bereits nach 8 Minuten $\alpha_D = +48{,}309^0$ ergab. Mittelst stärkeren Ammoniaks kann man sogar zu kleineren als den normalen Drehungen gelangen, vermuthlich unter beginnender Zersetzung des Traubenzuckers, da bei längerem Stehen Gelbfärbung eintritt; Glykose von $\alpha_D = +52{,}7^0$ ergab z. B., in Ammoniak vom spec. Gewichte 0,924 gelöst, sofort $\alpha_D = +49{,}82^0$, nach 30 Minuten $+50^0$, nach 90 Minuten $+49{,}65^0$, nach 24 Stunden $+46{,}36^0$; Ammoniakwasser von 5,7 Proc. Ammoniakgehalt zeigt, 8 Minuten nach Herstellung der Lösung, $+47{,}24^0$, solches von 2,2 Proc. $+47{,}35^0$, solches von 0,8 Proc. $+47{,}82^0$, solches von 0,4 Proc. $+48{,}05^0$ und erst solches von 0,1 Proc. gerade die normale Drehung $+52{,}7^0$. SCHULZE und TOLLENS selbst haben über das Wesen dieser Erscheinung keine Vermuthung ausgesprochen, und nur die Möglichkeit eines Einflusses der beim Lösen eintretenden Wärmetönung angedeutet. In der That lösen sich nach TOLLENS (B. 26, 1799) in verdünntem Ammoniak sowohl das Hydrat der Glykose, als auch das unterhalb $100^0$ dargestellte Anhydrid, — und zwar letzteres ohne Hydratbildung —, in ganz gleicher Weise auf, die Temperatur sinkt nämlich anfangs, und eine Erwärmung tritt hinterher nicht ein; die beim Lösen in Wasser zu beobachtenden Unterschiede fehlen hier also, ohne dass jedoch ein ursächlicher Zusammenhang zwischen den

Veränderungen der calorischen und optischen Verhältnisse erkennbar wäre.

Dass die Birotation auf einer Verschiebung der Atomanordnung im Molecül beruhen könnte, vermuthete bereits DUMAS, doch ist sein Hinweis, dass die vermittelst schwacher Agentien (z. B. Enzyme) dargestellte Glykose sogleich die normale Drehung zeige, irrthümlich, da O'SULLIVAN und THOMPSON nachwiesen, dass sich Traubenzucker, durch Invertin aus Saccharose gewonnen, bezüglich seiner optischen Eigenschaften in keiner Hinsicht von gewöhnlicher Glykose unterscheide (N. 62, 95). Nach VAN'T HOFF ist vielleicht anzunehmen, dass dem Traubenzucker ursprünglich eine Formel mit äthylenoxydartiger Bindung zukomme, die durch vorübergehende Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser in die Aldehydformel übergehe, und dass hierbei auch die Rotation Veränderungen unterliege; doch stehen auch dieser Anschauungsweise vielerlei Schwierigkeiten entgegen (siehe weiter unten), obwohl es andererseits wieder zu ihren Gunsten spricht, dass Verbindungen des Traubenzuckers, wie das Methyl-, Aethyl-Glykosid, u. s. f., in denen man keine Aldehydgruppe mehr anzunehmen pflegt, auch keine Birotation mehr aufweisen. — Endlich wäre noch die Möglichkeit zu erwähnen, dass dem Traubenzucker, falls er auch in freiem Zustande eine äthylenoxyd-artige Constitution im Sinne von SKRAUP und TOLLENS besitzen sollte (siehe unten), infolge der Asymmetrie eines fünften Kohlenstoffatomes zwei stereoisomere Formen entsprächen, deren einer, mit der geringeren Drehung begabten, die sogenannte „bevorzugte Lage", und daher auch die grössere Beständigkeit zukäme.

Traubenzuckerlösungen sind sehr durchlässig für violette und ultraviolette Strahlen; ein charakteristisches Absorptionsspectrum besitzen sie nicht (SORET, C. r. 97, 314; HARTLEY, N. 54, 270 und Centr. 87, 118).

### 3. Verhalten beim Erhitzen und bei der trockenen Destillation.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt beginnt sich die Glykose unter Bräunung zu zersetzen. Bei 170° entweicht Wasser, und die zurückbleibende gefärbte Masse enthält Glykosan $C_6H_{10}O_5$ (GÉLIS, C. r. 51, 331), einen Körper, der auch beim Erhitzen einiger Glykoside, z. B. Aeskulin, Phloridzin, Salicin, Arbutin, über ihren Schmelzpunkt hinaus, erhalten wird (SCHIFF, B. 14, 303; HABERMANN, M. 4, 773); Glykosan ist nicht süss,

zerfliesslich, rechtsdrehend, nicht gährungsfähig, geht beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren wieder in Glykose über, quillt in Berührung mit absolutem Alkohol auf, ohne sich zu lösen, verliert seine Durchsichtigkeit, und bildet nach einigen Tagen eine grauweisse zerklüftete Masse, die beim Abgiessen des Alkohols rasch schmierig wird, und sehr hygroskopisch ist.

Einen isomeren Körper, das β-Glykosan oder Lävoglykosan, $C_6H_{10}O_5$, erhielt TANRET (C. r. 119, 158) bei vierstündigem Erhitzen einiger Glykoside, z. B. Piceïn, Salicin, Coniferin, mit 20 Thln. Barytwasser auf 100° unter Druck, Fällen des Baryts mit Kohlensäure, und Ausziehen des eingedickten Filtrates mit siedendem Essigäther. Dieses Glykosan bildet prachtvolle, nach WYROUBOFF orthorhombische Krystalle vom spec. Gewichte 1,59 und vom Schmelzp. 178°, ist im Vacuum sublimirbar, schmeckt süsslich, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Essigäther schwerer löslich (in 24 Thln.), und zeigt in wässeriger Lösung, fast unabhängig von der Temperatur, für $c = 10$ bezw. 50, $\alpha_D = -66,5^0$ bezw. $-81,5^0$, in absolut alkoholischer Lösung für $c = 10$, $\alpha_D = -70,5^0$, in Essigäther-Lösung $\alpha_D = -77,5^0$. Es wirkt nicht reducirend, ist nicht gährungsfähig, wird durch Invertin und Emulsin nicht verändert, und durch heisse verdünnte Säuren langsam in Traubenzucker übergeführt. Bleiessig und ammoniakalischer Bleizucker fällen es nicht; das Triacetat $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ bildet Nadeln vom Schmelzp. 108°, und zeigt in alkoholischer Lösung die Drehung $\alpha_D = -45,5^0$, das Tribenzoat $C_6H_7(C_7H_6O)_3O_5$ ist ein weisses, in Wasser, Alkohol und Aether schwer lösliches Pulver, und schmilzt bei 194°.

Bei 200° entweicht aus der Glykose von Neuem Wasser und unter starkem Aufschäumen tritt völlige Zersetzung ein; im Destillat finden sich: Ameisensäure, Essigsäure, Aldehyd, Aceton, Methylfurfurane, Furfuran, und Furfurol, unter den massenhaft entweichenden Gasen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Methan. In der Retorte bleibt eine braune, kohlige Masse zurück, aus der GÉLIS (a. a. O.) drei Körper isolirt hat, die er Karamelan, Karamelen und Karamelin nennt, und denen er die Formeln $C_6H_{18}O_9$, $C_{36}H_{50}H_{25}$ und $C_{96}H_{102}O_{51}$ giebt. Das Karamelan ist eine farb- und geruchlose, spröde, sehr hygroskopische Masse, von bitterem Geschmacke; es ist leicht löslich in Wasser (mit goldgelber Farbe) und in Alkohol von 84 Proc., schwer löslich in absolutem Alkohol, und unlöslich in Aether. Es reducirt FEHLING'sche Lösung, kann durch verdünnte Säuren nicht mehr in Glykose zurück-

verwandelt werden, giebt bei der trockenen Destillation Essigsäure und Furfurol, und wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt; aus der alkoholischen Lösung fällt Baryt die Verbindung $C_{12}H_{16}O_8 . 2BaO$, Bleizucker $C_{12}H_{16}PbO_9$, ammoniakalischer Bleizucker $C_{12}H_{16}O_8 . 2PbO$. Das Karamelen ist in Wasser leicht, in Alkohol von 84 Proc. und in starkem Alkohol schwer löslich, und unlöslich in Aether; es bildet eine feste, rothe Masse, reducirt FEHLING'sche Lösung, liefert mit Salpetersäure Oxalsäure, und mit Baryt und Bleizucker, auch in wässerigen Lösungen, die Verbindungen $C_{36}H_{48}BaO_{25}$ und $C_{36}H_{48}PbO_{25}$. Das Karamelin endlich ist schwarz und glänzend, unlöslich in kaltem, aber löslich in heissem Wasser, reducirt FEHLING'sche Lösung, und wird durch fast alle Metallsalze leicht gefällt; es besitzt drei Modificationen, eine in Wasser lösliche, eine nicht in Wasser, aber in anderen Reagentien lösliche, und eine ganz unlösliche.

In den alkoholischen Mutterlaugen der Karamel-Bereitung findet sich das, von REICHENBACH (A. 49, 1), VÖLCKEL (A. 85, 74), und POHL (J. pr. I, 82, 148) untersuchte Assamar; man zieht es aus der mit Soda neutralisirten Masse mit absolutem Alkohol aus, reinigt es durch wiederholtes Aufnehmen mit Aether, löst es in Wasser, und trocknet es über Schwefelsäure ein. Es ist ein sprödes, bernsteingelbes Harz, das leicht zu einem zähen, blassrothen Syrup zerfliesst, sich bei 120° zersetzt, durch ammoniakalischen Bleizucker gefällt wird, und wahrscheinlich die Formel $C_{20}H_{22}O_{11}$ hat; die wässerige Lösung ist neutral, reducirt Kupferacetat und heisse ammoniakalische Silberlösung, und giebt beim Kochen mit Alkalien eine braune Färbung; beim Kochen mit Säuren wird Humussubstanz abgeschieden, und es entweichen Dämpfe von Ameisensäure, sowie deren Methyl- und Aethyläther. Bei mehrjährigem Stehen nimmt die Lösung des Assamars einen süssen Geschmack an, weshalb POHL Rückbildung von Glykose vermuthet. Nach MARGUERITTE findet sich Assamar in der Rübenzuckermelasse (J. fabr. 10, 20); vermuthlich ist es auch mit jener, in Alkohol und Aether löslichen Substanz identisch, die HÖNIG durch Erhitzen von Traubenzucker mit Glycerin auf 210° erhielt (Chz. 14, 868), und durch Kochen mit verdünnten Säuren zum Theile in Glykose zurückzuverwandeln vermochte.

Erhitzt man Traubenzucker längere Zeit im geschlossenen Rohre, so bildet sich nach THÉNARD (C. r. 52, 795) eine Flüssigkeit, welche aus der Luft Sauerstoff und Stickstoff absorbirt.

Bei der trockenen Destillation von Glykose mit Aetzkalk erhielt LIÈS-BODART (C. r. 43, 394) dieselben Producte wie aus Rohrzucker (siehe bei diesem); mit Aetzkali entsteht vorwiegend Essigsäure (bei 200 bis 250° bis 33 Proc. und mehr), aber auch Oxalsäure und Kohlensäure, mit Aetznatron fast nur letztere.

Unter gewissen, noch nicht näher bekannten Umständen, geht die Glykose, für sich oder mit etwas Wasser einige Stunden auf über 120° erhitzt, in einen bedeutend (drei- bis viermal) höher polarisirenden Körper über, der keine Birotation mehr zeigt, nur $^1/_4$ bis $^1/_3$ des früheren Reductionsvermögens besitzt, bei 130° schmilzt, und durch verdünnte Säuren wieder in Glykose übergeführt wird (DEGENER, Z. 35, 593); nach LIPPMANN (Z. 35, 434) erfolgt die Bildung dieses Stoffes nur in neutraler oder schwach saurer Lösung.

### 4. Verhalten gegen Reagentien.

Wasserstoff. LINNEMANN, der bei der Behandlung von Invertzucker mit Natriumamalgam die Entstehung von Mannit zuerst beobachtete (A. 123, 136), betrachtete anfänglich als Quelle des letzteren nur die Fruktose, und fand hierin die Zustimmung SCHEIBLER's (Z. 24, 328). Spätere Versuche von DEWAR (P. M. IV, 39, 345), BOUCHARDAT (C. r. 73, 1008), KRUSEMANN (B. 9, 1465), und SCHEIBLER selbst (B. 16, 3011), bewiesen zwar unzweifelhaft, dass auch aus Glykose Mannit erhalten werden könne, es entstanden aber so viele Nebenproducte, — nach BOUCHARDAT hauptsächlich Aethyl-, Isopropyl-, β-Hexyl-Alkohol und Milchsäure —, und so wenig Mannit (7 bis 8 Proc.), dass SCHEIBLER die Vermuthung aussprach, nicht aus dem Traubenzucker selbst gehe dieser hervor, sondern aus einem durch die Alkalien gebildeten Zersetzungsproducte desselben. Neues Licht über diese Frage wurde durch die Untersuchungen MEUNIER's (C. r. 111, 49) und FISCHER's (B. 23, 2133) verbreitet. Löst man, nach MEUNIER, 1 Thl. Glykose in 2 Thln. Wasser, und lässt darauf einen Ueberschuss nicht zu fein vertheilten, 2,5 procentigen Natriumamalgams 24 Stunden einwirken, so wird, sobald die Lösung genügend alkalisch ist, und besonders bei öfterem Umschütteln, Wasserstoff reichlich und unter erheblicher Temperatursteigerung (weshalb für gute Kühlung zu sorgen ist) absorbirt, und es entsteht ein gelblicher Syrup, aus welchem man, nach entsprechender Reinigung, mittelst Salzsäure und Benzaldehyd die Dibenzal-Verbindung des d-Sorbits, $C_6H_{14}O_6$, fällen kann; dieser also und nicht der

isomere Mannit ist das Product der Reduction, und zwar geben 100 g Glykose 35 bis 40 g desselben. Nach FISCHER entsteht zwar auch Mannit bei der Reduction in alkalischer Lösung, jedoch stets nur wenig und langsam; hält man aber die Lösung stets schwach sauer, und schüttelt oft um, so erfolgt die Reaction sehr rasch (mit 10 g in 12 bis 15 Stunden) und ergiebt keinen Mannit, sondern Sorbit.

Die Wärmetönung beim Uebergange von Glykose in Mannit beträgt + 14,8 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305). Die Rückverwandlung von Mannit in Glykose hat sich bisher nicht ausführen lassen, da eine Angabe von LHERMITE (C. r. 34, 114), wonach Mannit sich beim Liegen an der Luft zu Traubenzucker oxydiren soll, keine Bestätigung gefunden hat; weder durch Behandlung mit Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Platinmohr, u. s. f. (DAFERT, B. 17, 227), noch durch die physiologische Thätigkeit des menschlichen oder thierischen Körpers (FISCHER, Centr. 87, 1211), lässt sich Mannit in Glykose überführen. Ob die, bei der Oxydation von Sorbit mit Bromwasser entstehende Zuckerart, neben Fruktose auch Traubenzucker enthält, ist aus den Angaben von VINCENT und DELACHANAL (C. r. 111, 51) nicht genau ersichtlich.

Ungewiss bleibt es auch vorerst, ob das Vorkommen von Mannit im Honig (nach WIGGERS), im Rübensafte (SCHEIBLER, Z. 24, 309) und in der Melasse (MARGUERITTE, J. fabr. 10, 20; LIPPMANN, B. 25, 3219), sowie das von Sorbit in der Melasse (LIPPMANN, a. a. O.), auf eine Reduction der Glykose zurückgeführt werden kann; gewisse Schimmelpilze, z. B. Penicillium glaucum, sollen jedoch unzweifelhaft Mannit aus Glykose direct zu bilden vermögen (MÜNTZ, A. ch. V, 8, 60; ROOS, J. ph. V, 27, 405), und das Nämliche gilt auch von einem eigenthümlichen Bacillus, den GAYON und DUBOURG (Chz. 18, R. 74) in gewissen algerischen Weinen auffanden, dessen Natur aber nach MALBOT (Bl. III, 11, 176) noch wenig aufgeklärt ist; MAITRE fand, dass sein Temperatur-Optimum bei 30° liege (J. ph. V, 30, 339).

Wasser. Durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von Traubenzucker im geschlossenen Rohre auf 120 bis 130° erhielt HOPPE-SEYLER (Centr. 60, 54) einen zerfliesslichen braunen Syrup; bei 200° entsteht ein stark reducirender, nicht gährungsfähiger Körper, und etwas Brenzkatechin, jedoch keine Ameisensäure (MUNK, H. 1, 357). Beim Kochen concentrirter Lösungen wird Kohlensäure entwickelt, und es bilden sich schwach rechtsdrehende

Producte, deren Rotation durch Erwärmen mit verdünnten Säuren kaum verändert wird; durch Zusatz von Alkalien oder Kalk wird diese Zersetzung nicht verhindert, sondern im Gegentheile tiefgreifender gestaltet: schon bei 115° wird die Flüssigkeit stark sauer, und nimmt diese Reaction immer wieder an, auch wenn man sie von Zeit zu Zeit neutralisirt (Herzfeld, Z. 40, 277).

Nach Degener (D. Z. 19, 1210) entstehen, beim Erwärmen von Traubenzucker mit 10 Proc. Wasser auf 130° am Rückflusskühler, dextrinartige Condensationsproducte, deren Rotation bei saurer Reaction der Lösung grösser, bei alkalischer geringer als die ursprüngliche zu sein pflegt, bei längerem Stehen der Lösung aber von selbst wieder bis auf den ungefähren Anfangsbetrag zurückgeht; das Reductionsvermögen dieser Dextrine ist stets weit geringer als das des Traubenzuckers, und ändert sich bei längerem Stehen der Lösungen nicht, oder nur sehr wenig.

Oxydationsmittel; Reductions-Erscheinungen. Leitet man Sauerstoff durch eine heisse alkoholische Lösung von Traubenzucker, so phosphorescirt dieselbe (Hoppe-Seyler), und diese Erscheinung zeigt sich, obwohl schwächer, auch schon bei der langsamen Oxydation einer Lösung von Glykose in alkoholischem Kali an der Luft (Radziszewski, B. 10, 70); nach Maumené entsteht hierbei anfangs Glykonsäure (s. unten), später Hexepinsäure (s. bei Rohrzucker), Ameisensäure, und Kohlensäure. Ozon verbrennt die Glykose in alkalischer, nicht aber in wässeriger Lösung vollständig zu Kohlensäure, Ameisensäure und Wasser (Gorup-Besanez, A. 125, 207); Wasserstoffsuperoxyd bewirkt eine langsame Oxydation unter Kohlensäure-Entwickelung (Wurster, Centr. 87. 1193; B. 22, R. 145). Platinmohr und Sauerstoff zersetzen bei 150 bis 160° eine wässerige Traubenzuckerlösung, und bilden Kohlensäure und einen flüchtigen, in Wasser leicht löslichen, die Lieben'sche Jodoform-Reaction zeigenden Körper (Traube, B. 7, 115), nach Löw auch Glykonsäure und Zuckersäure (B. 23, 678). Lässt man 200 ccm dreiprocentiger Glykoselösung mit 110 g an der Luft getrockneten, wirksamen Platinmohrs (bereitet nach Vorschrift Löw's, B. 23, 289) zwei Tage stehen, oder erwärmt die frische Mischung auf 60 bis 70°, so tritt ein starker Geruch nach Fettsäure auf (Löw, B. 23, 678 und 865); Traubenzucker und Platinmohr reduciren die Salpetersäure der Nitrate zu Ammoniak (Löw, B. 23, 675). Iridium-, Rhodium- und Palladium-Mohr wirken auf Glykose nicht ein (Hoppe-Seyler, B. 16, 117; Löw,

B. 23, 865). Ueber Oxydation durch den elektrischen Strom s. weiter unten.

Wie unter obigen Bedingungen durch freien Sauerstoff, so wird die Glykose auch von Körpern, die Sauerstoff abzugeben im Stande sind, mit Leichtigkeit oxydirt, besonders in der Wärme. und wenn sie sich in alkalischer Lösung befindet; Oxyde, Superoxyde, Oxydhydrate, Sulfate, Nitrate, Jodate, Carbonate, und andere Verbindungen der Schwermetalle, namentlich des Goldes. Silbers, Quecksilbers, Platins, Kupfers, Wismuths, Eisens, Bleies, Mangans, u. s. f., werden daher unter diesen Umständen energisch reducirt. Beim Zusammenreiben mit Bleisuperoxyd oder mit Chlorkalk im Ueberschusse, tritt unter starker Wärmeentwickelung, und oft mit explosionsartiger Heftigkeit Entzündung ein (BÖTTGER, A. 34, 88); beim Kochen einer Glykoselösung mit diesen Stoffen. sowie mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit Chromsäure, erfolgt rasche Zersetzung, als deren Product Wasser (unter Umständen auch Wasserstoff), Kohlensäure und Ameisensäure, Aldehyd, und Akroleïn (?) auftreten (DÖBEREINER, A. 3, 144; GMELIN, P. 16, 55; STÜRENBERG, A. 29, 291; HÜNEFELD, J. pr. I, 7, 44; LIEBIG, A. 113. 16; GLÄSER und MORAWSKI, M. 10, 584; CROSS und BEVAN, N. 58. 21). Uebermangansaures Kalium ist nicht, wie MONIER angab (C. r. 46, 425), von nur geringer Wirkung, vielmehr oxydirt es bei Siedehitze, und im Ueberschusse angewandt, Traubenzucker völlig zu Kohlensäure und Wasser, und geht dabei selbst in Kaliumhydromanganit $KH_3Mn_4O_{10}$ über (SMOLKA, M. 8, 1); in der Kälte entsteht etwas Oxalsäure, und ein Theil des Kaliums findet sich als $KHCO_3$ vor, im Uebrigen ist aber die Reaction die nämliche. Wendet man weniger Kaliumpermanganat an, so bleibt, bei gewöhnlicher Temperatur, etwas Glykose unverändert zurück, Manganoxyd oder -Superoxyd scheiden sich ab, und es entstehen Wasser, Kohlen-, Oxal- und Ameisensäure; die Mengenverhältnisse dieser Producte sind von der Temperatur und der Concentration abhängig, die von DREYFUS (C. r. 105, 523) vorausgesetzten allgemeinen quantitativen Beziehungen treffen daher in solcher Weise nicht zu (KRUTWIG, Z. Ph. 2, 787). Bei gemässigter Oxydation mit Kaliumbichromat in kalter verdünnter schwefelsaurer Lösung, erhält man nach CROSS und BEVAN (B. 26, 2522) auch bedeutende Mengen Furfurol (bis 10 Proc.).

Die Reduction der Metallsalze geht je nach den Umständen (Concentration, Alkalität, etc.) verschieden weit, und ist auch bei den Salzen des nämlichen Metalles verschieden. Eine ammo-

niakalische Silberlösung giebt einen glänzenden Silberspiegel, und ähnlich verhalten sich die Salze des Goldes und Platins, so dass z. B. MUSPRATT's Encyklopädie (Bd. III, 1599) insgesammt nicht weniger als 46 Vorschriften zur Herstellung solcher Silber-, Gold- und Platinspiegel aufführt. Schwefelsaures Kupfer giebt metallisches Kupfer, alkalische Kupfersulfatlösung krystallinisches, violettes Kupferoxydul, alkalische Kupferchloridlösung gelbes Kupferoxydul, oder, nach MITSCHERLICH (J. pr. I, 19, 450) auch Kupferoxydulhydrat $4 Cu_2O + H_2O$, und Kupferacetat rothes Kupferoxydul (COMAILLE, N. 18, 180; STOLBA, Centr. 69, 640; MAUMENÉ). Eine Lösung von Kobaltnitrat wird nicht angegriffen (REICH, J. pr. I, 43, 70); aus siedenden alkalischen Lösungen von Tellur-Verbindungen fällt stets metallisches Tellur aus (STOLBA, F. 1872, 437; KASTNER, F. 1875, 142; DONATH, Z. ang. 1890, 215). Sehr energisch verlaufen zahlreiche Reductionserscheinungen im Sonnenlichte (DUCLAUX, Z. 37, 960): aus Silbernitrat erhält man Silber, aus den Mercuri- und Mercuro-Chloriden und -Nitraten selbst in saurer Lösung Quecksilber, aus Kaliumpermanganat Mangansesquioxyd $Mn_2O_3$, aus Uransalzen metallisches Uran, aus Kupfer-Formiat und -Acetat Kupferoxydul, aus alkalischer Kupferoxydlösung Kupferoxydul und Kupfer, und aus FEHLING'scher Lösung einen glänzenden Kupferspiegel. Welche Producte durch die Oxydation der Glykose entstehen, ist nur in wenigen Fällen bekannt: Quecksilberoxyd erzeugt Glykonsäure (HEFFTER, B. 22, 1049); rothes Quecksilberoxyd in (durch Barytwasser) alkalischer Lösung Glykonsäure, Glykolsäure, und Ameisensäure (HERZFELD, Z. 37, 337), nach BRUHNS (Z. 36, 110) auch Trioxybuttersäure, die indess HERZFELD nicht aufzufinden vermochte; bei der Einwirkung von Silberoxyd erhält man Ameisen-, Kohlen-, Oxal- und Glykolsäure (KILIANI, A. 205, 191; TOLLENS, B. 16, 921); alkalische Kupferlösung bildet nach DUBRUNFAUT viel Ameisensäure, nach MAUMENÉ Hexepinsäure, Triejinsäure (s. bei Rohrzucker), Glykonsäure, und niedrigere Säuren bis zur Kohlensäure herab, sowie viel Milchsäure (J. fabr. 27, 29), nach CLAUS (A. 147, 14; Z. 18, 562 und 21, 528), Kohlen-, Ameisen-, Essig- und Oxalsäure, einen gummiartigen Körper, und ein Gemenge nichtflüchtiger Säuren, worunter Tartronsäure $C_3H_4O_5$, welche auch unter den Oxydationsprodukten des Glycerins mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat auftritt (SADTLER, B. 8, 1456; CAMPANI, G. 10, 498 und 12, 1). REICHARDT (A. 127, 191; Z. 14, 141) fand, neben einem Gummi, dessen Hydrolyse eine reducirende

Zuckerart giebt, eine Säure $C_3H_6O_5$, die er Gummisäure nennt, BEYER (A. 131, 353), sowie FELSKO (A. 149, 356), ausserdem noch eine „Oxygummisäure" genannte Säure; CLAUS bestreitet die Existenz dieser, übrigens nur mangelhaft gereinigten und untersuchten Verbindungen, und glaubt, es habe hauptsächlich verunreinigte Tartronsäure vorgelegen; einige Analysen passen, nach TOLLENS, noch besser auf Mesoxalsäure $C_3H_2O_5 + 3H_2O$, die CAUSSE (C. r. 119, 228) auch unter den Oxydationsproducten des Glycerins auffand.

Ganz andere Producte dieser Reaction wollen ALLEIN und GAUD beobachtet, und durch fractionirtes Fällen mit Blei-, Cadmium-, Wismuth-Oxydhydrat und Chlorzink einzeln isolirt haben (S. ind. 44, 482; Centr. 94b., 776). Die Glykose soll zunächst durch einfache Wasserabspaltung in Glycinsäure $C_{12}H_{18}O_9$ übergehen (s. unten), welche glatt in Brenzcatechin $C_6H_6O_2$ und Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$ zerfällt; letztere giebt einerseits durch Oxydation Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$, andererseits zerfällt sie in Milchsäure $C_3H_6O_3$ und Glycerinsäure $C_3H_6O_4$, welche letztere wieder Milchsäure und Oxalsäure liefert; aus der Milchsäure endlich entstehen einerseits Tartronsäure $C_3H_4O_5$, die mit Kohlensäure zu Dioxyweinsäure und weiterhin zu Brenzcatechin zusammentritt, und andererseits (durch Condensation mit dem Brenzcatechin) Dioxyphenylpropionsäure $C_6H_3(OH)_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$, eine methylirte Hydrokaffeesäure $C_6H_3(OH)_2 . CH_2 . C{<}^{CH_3}_{H} . COOH$, und eine isomere Verbindung $C_6H_3(OH)_2 . CH_2 . CH_2 . COO . CH_3$.

Bei anhaltendem Kochen von Glykose mit Kupferoxydhydrat in neutraler Lösung erhält man nach MÜLLER und HAGEN (Pf. 22, 325) Zersetzungsproducte, die mit Kupferoxydhydrat neutrale lösliche Verbindungen bilden, welche erst auf Zusatz von Alkali weiter reducirt werden; nach HABERMANN und HÖNIG (M. 3, 651; Z. 33, 321) findet die Oxydation in neutraler Lösung nur langsam statt, und liefert Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Glycinsäure (?), und Glycerinsäure (?), während sie in alkalischer Lösung rasch (beim Beginne des Siedens sofort) erfolgt, und viel mehr Zersetzungsproducte erzeugt, die u. A. auch Glykonsäure enthalten.

Auch auf organische Substanzen wirkt Glykose, besonders in stark alkalischer Lösung, kräftig reducirend ein; so z. B. bilden sich aus Ferricyankalium Ferrocyankalium, aus Indigblau Indigweiss, aus Pikrinsäure Pikraminsäure, aus Nitrobenzol Anilin, aus

Orthonitrophenylpropiolsäure Indigoblau, aus den von Nitraminen abstammenden Azofarbstoffen Azoamine, u. s. f.; die hierbei aus der Glykose entstehenden Producte sind nicht näher bekannt.

Halogene. Trockene Glykose, mit einem Ueberschusse von Chlor behandelt, giebt langsam in der Kälte, rasch und unter heftiger Reaction bei 120°, eine braune in Wasser lösliche Masse, die Karamelin enthalten soll. Brom wirkt in ähnlicher Weise, Jod aber reagirt selbst unter starkem Drucke gar nicht (BRUNNER und CHUARD, B. 19, 602); dagegen liefert Jod mit Natron, oder Jod mit Kaliumbicarbonat, Jodoform (MILLON, C. r. 21, 828; HERRMANN und TOLLENS, B. 18, 1335).

In verdünnter wässeriger Lösung wird Traubenzucker durch Chlor oder Brom in die einbasische Glykonsäure, (Rechts-Glykonsäure, d-Glykonsäure) $C_6H_{12}O_7$ oder $CH_2OH.(CHOH)_4.COOH$, übergeführt, welche als erstes Oxydationsproduct desselben zu betrachten ist. HLASIWETZ und HABERMANN (B. 3, 486; Z. 20, 527) behandelten eine Glykoselösung acht bis zehn Tage lang mit Chlorgas, verjagten dessen Ueberschuss durch einen Luftstrom, neutralisirten mit Silberoxyd, und fällten im Filtrate das Silber mit Schwefelwasserstoff. Nach HÖNIG (Centr. 80, 240) bringt man eine Lösung von 50 g Glykose in 300 ccm Wasser in eine Champagnerflasche, und behandelt sie daselbst so lange mit Brom, bis einige Tropfen die Flüssigkeit deutlich gelbbraun färben; man vertreibt den Bromüberschuss durch einen Luftstrom, versetzt unter Umrühren mit aufgeschlämmtem Kupferoxydul, filtrirt rasch ab, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, vertreibt diesen durch Erwärmen, und nimmt etwa entstandene Spuren Bromwasserstoff mit Silberoxyd weg. Nach KILIANI (A. 205, 182) lässt man ein Gemisch von einem Theil Glykose, fünf Theilen Wasser, und einem Theil Brom in der Kälte einige Stunden stehen, vertreibt das unabsorbirte Brom durch Luft, trägt hierauf feuchtes Silberoxyd ein, filtrirt, und behandelt mit Schwefelwasserstoff. Auch folgendes Verfahren fanden KILIANI und KLEEMANN bewährt (B. 17, 1296): eine kalte Lösung von 100 g Traubenzucker in fünf Theilen Wasser wird mit zwei Theilen Brom versetzt, unter häufigem Umschütteln 30 bis 36 Stunden stehen gelassen, und, nach Austreibung des Broms durch Erhitzen, in wieder völlig erkaltetem Zustande auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt; man bestimmt in einem aliquoten Theile den Bromgehalt, fügt genau die entsprechende Menge Bleicarbonat in der Kälte und in kleinen Portionen zu, concentrirt auf die Hälfte,

filtrirt nach 24 Stunden das Bromblei ab, und fällt im Filtrate den Rest des Broms mit Silberoxyd, und dessen Ueberschuss mit Schwefelwasserstoff.

Die weitere Behandlung erfolgt am besten nach HERZFELD's Vorschrift (A. 220, 347; N. Z. 9, 183): man neutralisirt die heisse Lösung mit Calciumcarbonat und dampft das Filtrat bis zur schwachen Syrupsconsistenz (nicht weiter!) ein; nach einigen Tagen hat sich ein dicker Krystallbrei abgeschieden, den man auspresst, und in Portionen von je 10 g in 50 ccm heissem Wasser löst; fügt man zum Filtrate langsam Alkohol von 90 Proc., bis die eingetretene Trübung eben verschwindet, so setzt sich nach einigen Stunden am Boden eine Schmiere ab, und aus der decantirten Lösung krystallisirt nach ein bis zwei Tagen reiner glykonsaurer Kalk, den man abpresst, mehrmals umkrystallisirt, und mit Oxalsäure zerlegt, oder in das Bleisalz überführt, und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Glykonsäure entsteht auch bei der Oxydation von Traubenzucker mit Kupferoxydhydrat (HABERMANN und HÖNIG, M. 3, 651), und mit Quecksilberoxyd (HERZFELD, Z. 37, 337), nicht aber mit Salpetersäure (KILIANI, A. 205, 163); kocht man zehnprocentige wässerige Glykoselösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, bis nichts mehr davon reducirt wird, so erhält man ausschliesslich Glykonsäure, weshalb diese Reaction eine vortheilhafte Darstellungsweise derselben abgiebt (HEFFTER, B. 22, 1049). Auch durch eine eigenthümliche Oxydationsgährung (s. unten) wird Traubenzucker in Glykonsäure verwandelt; letztere entsteht ferner bei der Hydrolyse von Laktobionsäure und Maltobionsäure (s. diese), sowie durch Umlagerung der d-Mannonsäure (s. diese) beim Erhitzen mit Chinolin auf 140°. Identisch mit der Glykonsäure ist die, früher als selbständiger Körper beschriebene Dextronsäure (HABERMANN, A. 172, 11), ferner die Glykogensäure (CHITTENDEN, A. 182, 206), Maltonsäure (HERZFELD, A. 220, 347), Paraglykonsäure (HÖNIG, M. 1, 48), und Isoglykonsäure (GRIESSHAMMER, A. ph. III, 15, 193); isomer dagegen sind die Mannon-, Gulon-, Idon-, Galakton-, Talon-Säuren, u. s. f. (s. diese), die von GORUP-BESANEZ (A. 118, 257) beschriebene zweibasische Mannitsäure, und eine Säure, die BÖTTINGER (A. 196, 102) bei der trockenen Destillation der Glycerinsäure beobachtete.

Die aus ihrem Kalksalze mittelst Oxalsäure, oder aus dem Bleisalze mittelst Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Glykonsäure, ist ein in Wasser leicht löslicher, in absolutem Alkohol

unlöslicher Syrup; die Angabe HABERMANN's (A. 172, 11), dass sie bisweilen, obwohl schwierig, krystallisire, ist irrthümlich, und wohl dadurch veranlasst, dass die Glykonsäure unbeständig ist, und schon in der Kälte zum Theile (z. B. bei sechstägigem Stehen des Syrups über Schwefelsäure etwa zur Hälfte) in ein Lakton übergeht, welches Krystallisationsfähigkeit besitzt (KILIANI und KLEEMANN, B. 17, 1300). Nach GRIESSHAMMER kommt der bei 100° getrockneten Säure die Formel $C_6H_{12}O_7$, der über Chlorcalcium getrockneten die Formel $C_6H_{12}O_7 + 2H_2O$ zu; sie ist nicht reducirend (KILIANI, A. 205, 185), und gegentheilige Beobachtungen sind, ebenso wie bei den isomeren einfachen Oxysäuren, dadurch zu erklären, dass die wässerige Lösung des Laktons, direct mit FEHLING'scher Lösung gekocht, allerdings einen gelbgrünen Niederschlag giebt, der aber ausbleibt, sobald man das Lakton, z. B. durch Zufügen von Natronlauge, in die Säure selbst überführt (FISCHER, B. 23, 377). Die aus ihren Salzen frei gemachte Glykonsäure ist anfangs schwach linksdrehend, wird aber schon nach zwei bis drei Minuten etwas, und bald erheblich rechtsdrehend, was ebenfalls auf theilweisem Uebergange in das rechtsdrehende Lakton beruht (FISCHER, B. 23, 2625; Z. 40, 994 und 1023); daher fand HERZFELD (N. Z. 9, 183), als dieser Umstand noch unbekannt war, für $c = 1{,}848$ $\alpha_D = +4{,}8$ bis $5{,}8°$. Nach SCHNELLE und TOLLENS (B. 23, 2991; A. 271, 74) zeigt eine, mit der äquivalenten Menge Salzsäure zersetzte Lösung des Kalksalzes, auf $C_6H_{12}O_7$ berechnet, anfangs $\alpha_D = -1{,}74°$, nach zehn Minuten $\alpha_D = +2$ bis $3°$, nach fünf Tagen constant $\alpha_D = +9{,}8$ bis $10{,}4°$, und nach zwei bis drei Wochen $\alpha_D = +10$ bis $12°$; erwärmt man die Mischung gleich anfangs eine halbe Stunde auf 100° C., so zeigt sie $\alpha_D = +23{,}5°$, nach zwei bis drei Wochen aber nur etwa $\alpha_D = +10$ bis $12°$. Offenbar bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Lakton und Säure aus, und zwar herrscht in diesem ersteres bei höherer, letztere bei niedriger Temperatur vor. Nach FISCHER (B. 23, 2611) ergeben 0,25 g Kalksalz, in 3 ccm Wasser gelöst, und mit fünf Tropfen Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 fünf Minuten bis fast zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen, im 100 mm-Rohr + 1,55° Drehung.

Durch Natriumamalgam wird die freie (?) Glykonsäure zu Mannit reducirt (WACHTEL, Ö. 6, 340), durch Jodwasserstoff und Phosphor, bei anhaltendem Kochen, zum Lakton der normalen $\gamma$-Oxycapronsäure $C_6H_{12}O_3$ (KILIANI und KLEEMANN, B. 17, 143 und 1296). Brom liefert Bromoform, Bromessigsäure, und Oxal-

säure (HABERMANN, A. 162, 311), Silberoxyd viel Glykolsäure, Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. Zuckersäure, Weinsäure, Traubensäure, Oxalsäure, und Kassonsäure (HÖNIG, Centr. 80, 241; M. 1, 118). Die Kassonsäure $C_5H_8O_7$, vermuthlich $C_3H_3(OH)_3(COOH)_2$, ist isomer der Aposorbinsäure und den Trioxyglutarsäuren, wahrscheinlich sogar mit einer der letzteren identisch; sie bildet gelbe amorphe Flocken, ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, reducirt Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung, und giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium die amorphen Salze $C_5H_6BaO_7$ und $C_5H_6CaO_7$, deren ersteres im Chlorammonium löslich ist.

Beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° wandelt sich die Glykonsäure zum Theile in die stereo-isomere d-Mannonsäure um (siehe diese); diese giebt, bei der nämlichen Reaction, wieder theilweise d-Glykonsäure, ja lässt letztere schon beim Kochen ihres Laktons mit überschüssigem Brucin in wässeriger Lösung entstehen (FISCHER, B. 23, 799; Z. 40, 731).

Das Lakton der Glykonsäure, $C_6H_{10}O_6$, bildet sich beim Stehen der zum Syrup eingedickten Lösung der freien Säure (KILIANI und KLEEMANN, B. 17, 1300), rascher bei mehrstündigem Erhitzen desselben auf 100° (FISCHER, B. 23, 2625; Z. 40, 994 und 1023); nach 8- bis 14 tägigem Stehen über Schwefelsäure scheidet sich eine salbenartige Masse sehr feiner Nadeln aus, die man durch Ausbreiten auf porösem Thon von der Mutterlauge befreit, aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, durch Verreiben mit kaltem Alkohol reinigt, und aus heissem krystallisirt. Das reine Lakton bildet weisse Nadeln vom Schmelzp. 130 bis 135°, schmeckt süss, ist sehr löslich in heissem Alkohol, giebt beim Kochen mit FEHLING'scher Lösung einen gelbgrünen Niederschlag, und verwandelt sich schon binnen 24 Stunden zu einem erheblichen Theile in die Säure, wobei der Geschmack sauer wird, und die Drehung zurückgeht; diese beträgt anfänglich $\alpha_D^{20} = + 68{,}2°$ für $p = 9$, nach SCHNELLE und TOLLENS (A. 271, 74) für $c = 7{,}5$ $\alpha_D = + 61{,}6°$, und nach $1^1/_2$ Monaten $\alpha_D = + 20°$.

Während sich die freie Glykonsäure nach FISCHER durch Natriumamalgam nicht reduciren lässt, gelingt dies leicht, wenn man das Lakton benutzt; da dieses nur langsam und schwierig krystallisirt, so verwendet man die zum Syrup eingedampfte, und noch einige Stunden am Wasserbade erhitzte Lösung der freien Säure. Man löst in 10 Thln. eiskaltem Wasser, säuert mit

Schwefelsäure schwach an, kühlt mittelst einer Kältemischung bis zur beginnenden Eisbildung, trägt etwas 2½ procentiges Natriumamalgam ein, schüttelt, kühlt ab, säuert zeitweilig etwas an, und fährt so fort, bis auf 1 Thl. Lakton 10 bis 12 Thle. Amalgam verbraucht sind, und das Maximum des Reductionsvermögens gegen FEHLING'sche Lösung erreicht ist; hierauf übersättigt man mit Natronlauge, filtrirt unter Zusatz von etwas Knochenkohle, neutralisirt genau mit Schwefelsäure, concentrirt bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumsulfates, giesst in 20 Thle. absoluten Alkohol, und concentrirt die Lösung zum Syrup, aus welchem bald reiner Traubenzucker auskrystallisirt (FISCHER, B. 22, 2204; B. 23, 799 und Z. 40, 731; B. 23, 930 und Z. 40, 738).

Ein anderes Lakton der Glykonsäure beobachteten SCHNELLE und TOLLENS (A. 271, 74); es hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder $C_{12}H_{20}O_{11}$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 110°, und zeigt anfänglich die Drehung $\alpha_D = + 39{,}07°$, nach 3 Tagen $+ 33{,}98°$, und nach 52 Tagen $+ 14{,}84°$.

Das von GRIESSHAMMER beschriebene, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Kaliumsalz der Glykonsäure, $C_6H_{11}KO_7 + 3 H_2O$, kann, nach HERZFELD, vielleicht das Kaliumsalz der Zuckersäure gewesen sein, welche neben Glykonsäure bei der Oxydation mit Brom entsteht; doch erhielt HÖNIG (M. 1, 48) auch ein krystallisirtes Salz $C_6H_{11}KO_7$, und ebenso VOLPERT (B. 19, 2622), der es in verdünntem Alkohol löslich fand. Das Ammoniumsalz $C_6H_{11}(NH_4)O_7$ krystallisirt nach BOUTROUX (C. r. 104, 369) in orthorhombischen Tafeln, nach VOLPERT in Blättchen, nach HÖNIG in monoklinen, strahligen, in Alkohol von 60 Proc. wenig löslichen Aggregaten. Das neutrale Calciumsalz bildet nach HABERMANN (A. 162, 169), sowie nach GRIESSHAMMER (a. a. O.), verwachsene, aus feinen rhombischen Nadeln bestehende Warzen, ist bei 16° in 26 Thln. Wasser löslich, löst sich leicht in warmem Wasser, nicht in Alkohol, wird jedoch durch diesen aus der wässerigen Lösung nur schwierig vollkommen ausgefällt. Die Formel ist $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca + 2 H_2O$, und das Krystallwasser entweicht bei 120°; die aus Wasser krystallisirte Verbindung ist nach KILIANI (A. 205, 184) wasserfrei, also $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca$, die aus verdünntem Alkohol in feinen, sternförmig geordneten Nadeln oder farblosen blumenkohlartigen Gruppen anschiessende, enthält, über Schwefelsäure getrocknet, nach HERZFELD (A. 220, 344) und VOLPERT (B. 19, 2621) 1 Mol. Krystallwasser, das nicht über

Chlorcalcium, und beim Erwärmen erst gegen 125 bis 130°, unter beginnender Zersetzung abgegeben wird, — während KILIANI, sowie CHITTENDEN, und auch FISCHER und MEYER (B. 22, 1155), sie beim Trocknen über Schwefelsäure bald 1 Mol. Krystallwasser enthaltend, bald fast oder völlig wasserfrei fanden. Diese Angaben erklären sich nach SCHNELLE und TOLLENS (B. 23, 2991; A. 271, 74) daraus, dass das Krystallwasser ungewöhnlich lose, und je nach der Luftfeuchtigkeit in sehr wechselnder Menge gebunden wird. Die Lösung des glykonsauren Calciums reagirt auf Lackmuspapier amphoter (SIQUEIRA, Z. 41, 292), reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, wird durch Natriumamalgam nicht verändert, und zeigt die Rotation $\alpha_D = +5{,}94^0$ nach HERZFELD, $\alpha_D = +7^0$ nach SCHNELLE und TOLLENS, und $\alpha_D = +6{,}66^0$ nach FISCHER (B. 23, 2611; Z. 40, 994); Birotation, die HERZFELD zu beobachten glaubte, ist nach FISCHER nicht nachzuweisen. Trägt man in die warme Lösung des Salzes Kalkhydrat ein, und kocht das Filtrat auf, so scheidet sich ein basisches Kalksalz $C_6H_{10}CaO_7$ aus, das auch gut krystallisirt (HLASIWETZ, A. 158, 257).

Das Salz $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ba$ enthält, in frischem Zustande, nach HABERMANN 4, nach HERZFELD 3 Mol. Krystallwasser, in verwittertem nach GRIESSHAMMER 2, nach HERZFELD 1 Mol.; nach VOLPERT entweicht aber auch dieses letzte Molecül theilweise. Es bildet rhomboidale, doppelbrechende, wie es scheint trikline Prismen oder Blättchen, giebt, bevor es fest wird, eine syrupdicke Lösung, ist bei 15,5° löslich in 6 Thln. Wasser, löst sich nicht in Alkohol, wird aber aus der wässerigen Lösung nur schwierig durch diesen gefällt (GRIESSHAMMER). Das basische Salz $C_6H_{10}BaO_7$ ist ebenfalls krystallinisch.

Das sehr zersetzliche Salz $C_6H_{11}AgO_7$ erhielt GRIESSHAMMER durch Fällen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit concentrirtem Silbernitrat; $(C_6H_{11}O_7)_2 . Hg$ entsteht beim Kochen zehnprocentiger Glykoselösung mit gefälltem Quecksilberoxyd, in langen seidenglänzenden Nadeln, die sich in Alkohol nicht, in Wasser etwas lösen, und bei anhaltendem Kochen, sowie bei 100° zerfallen (HEFFTER, B. 22, 1049); $(C_6H_{11}O_7)_2 . Cd$ ist amorph und unlöslich in Alkohol (HLASIWETZ und HABERMANN, a. a. O.); $(C_6H_{11}O_7)_2 . Zn + 5\ H_2O$ bildet feine Prismen, und wird durch Alkohol leicht und vollkommen gefällt (GRIESSHAMMER); ebenso verhält sich $(C_6H_{11}O_7)_2 . Pb$, welches mit Bromblei ein wasserlösliches Doppelsalz liefert (KILIANI und KLEEMANN, B. 17, 1296),

während die basischen Verbindungen $C_6H_{10}PbO_7$ nach Hönig, und $C_6H_3Pb_2O_7$ nach Griesshammer, amorphe glasige Massen darstellen; das Salz $(C_6H_{11}O_7)_2.Mn$ fand Chittenden amorph, $(C_6H_{11}O_7)_2.Co$ liess sich dagegen in feinen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nädelchen gewinnen. Auf der Bildung eines (bisher nicht isolirten) Eisensalzes beruht vermuthlich die prächtige gelbe Färbung, die auftritt, wenn man Glykonsäure mit einer Lösung versetzt, die in 100 ccm Wasser zwei Tropfen Eisenchloridlösung von 45° Bé. und zwei Tropfen Salzsäure von 22° Bé. enthält (Berg, Bl. III, 11, 882). Das Cinchoninsalz, welches für die Glykonsäure charakteristisch ist, bildet Krystalle vom Schmelzp. 187° und ist in Alkohol wenig löslich; das Brucinsalz löst sich in absolutem Alkohol (Fischer, 23, 799; Z. 40, 731). Die Lösungen der meisten glykonsauren Salze reduciren, nach Griesshammer, zwar nicht Fehling'sche, wohl aber Silber-Lösung.

Das Amid der Glykonsäure $C_6H_{11}O_6(NH_2)$, kann aus Aether krystallisirt gewonnen werden (Volpert, B. 19, 2622), und wird durch Schwefelsäure glatt, durch Barythydrat unter ziemlicher Zersetzung verseift (Herzfeld, Z. 37, 341). Das Anilid $C_6H_{11}O_6.NH.C_6H_5$ entsteht bei vierstündigem Erhitzen von 1 Thl. Glykonsäure, 1 Thl. Anilin, 10 Thln. Wasser und der zur Lösung erforderlichen Menge Essigsäure am Wasserbade, löst sich sehr leicht in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser, und schmilzt bei 171° (Fischer und Passmore, B. 22, 2728). Der Aethyläther $C_6H_{11}(C_2H_5)O_7$, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, bildet eine Verbindung $2C_6H_{11}(C_2H_5)O_7 + CaCl_2$, die beim Einleiten von Salzsäuregas in eine absolut alkoholische Suspension von glykonsaurem Calcium entsteht (Hlasiwetz und Habermann, a. a. O.), und giebt, wenn man diese Verbindung mit Chloracetyl behandelt, ein Pentacetat $C_{18}H_{26}O_{12}$ oder $CH_2(O.C_2H_3O).[CH(O.C_2H_3O)]_4.CO.O.C_2H_5$, dessen Krystalle bei 103,5° schmelzen, in kaltem Wasser nicht, in heissem etwas, und in Alkohol oder Aether leicht löslich sind (Volpert, a. a. O.). Kocht man eine zehnprocentige Glykonsäurelösung mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin und einer gleichen Menge Essigsäure von 50 Proc. ½ bis 2 Stunden am Wasserbade, so liefert sie, wie alle analogen einbasischen Oxysäuren (und zwar auch in verunreinigter Lösung!), ein einfaches Hydrazid $C_6H_{11}O_6.N_2H_2.C_6H_5$; es krystallisirt in schönen Prismen, die um 195° sintern, bei raschem Erhitzen unter starker Gasentwickelung bei 200° schmelzen, sich in 6,6 Thln. siedendem Wasser, wenig in kaltem

Wasser und heissem Alkohol, und fast gar nicht in Aether lösen. Mit concentrirter Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchlorid giebt das Hydrazid die von BÜLOW (A. 236, 195) entdeckte, charakteristische, rothviolette Färbung; kocht man 1 Thl. des Hydrazides 30 Minuten mit 30 Thln. Barytlösung (100 g Barythydrat im Liter), entfernt den Baryt mit Schwefelsäure, und schüttelt das Phenylhydrazin mit Aether aus, so erhält man die freie Glykonsäure, oder ihr Lakton, wieder zurück (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728). — Das Bromphenylhydrazid der Glykonsäure, $C_6H_{11}O_6.N_2H_2.C_6H_4Br$, schmilzt nach NAUMANN bei 200°, und löst sich in 25 Thln. Wasser.

Das Nitril der Glykonsäure, $CH_2OH.(CHOH)_4.CN$, entsteht nach WOHL (B. 24, 993), wenn man das Synaldoxim der Glykose, $CH_2OH.(CHOH)_4.C{<}^{H}_{N.OH}$, welches sich leicht aus Glykose und Hydroxylamin bildet (siehe hierüber weiter unten), mit etwas concentrirter Natronlauge bis fast zur Trockne erhitzt; doch kann es auf diese Weise nicht isolirt werden, denn es geht sofort, unter Abspaltung von 1 Mol. Blausäure, nach der Gleichung

$$CH_2OH.(CHOH)_3.CH{<}^{OH}_{CN} = CNH + CH_2OH.(CHOH)_3.COH,$$

in eine Pentose, und zwar in d-Arabinose über (siehe diese). Das Pentacetat des Glykonsäurenitriles $C_5H_6(C_2H_3O)_5O_5.CN$, erhält man durch Acetyliren des Glykosoxims (siehe dieses), indem man das Reactionsgemisch in kaltes Wasser einrührt, nach völligem Erkalten Aetznatron zusetzt, und den Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet rhombisch-hemiëdrische Krystalle vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}66817:1:0{,}61841$, oder kleine wasserhelle dünne Tafeln vom Schmelzp. 87°, und ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heissem Wasser etwas, und in heissem Alkohol, sowie in Aether, Chloroform, und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Glykonsäure, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Blausäure abgespalten; auch an kalte Sodalösung, warme Normal-Kalilauge, Silberacetat-Lösung, und ammoniakalisches Silbernitrat, wird Blausäure abgegeben, am glattesten aber, und fast quantitativ, an eine Lösung von Silberoxyd in Ammoniak. Kocht man, behufs Entfernung restlicher Acetylgruppen, das vom Cyansilber getrennte und zum Syrup eingedickte Filtrat mit Salzsäure, und fällt das Chlor durch Silberoxyd, so bleibt in der Lösung d-Arabinose

zurück, die zwar auf diesem Wege nicht leicht isolirbar, jedoch in Form des Osazones nachweisbar ist (WOHL, B. 26, 730).

Ueber die zum Typus der Glykosidosäuren gehörigen Abkömmlinge der Glykonsäure, z. B. die Arabinosido-, Glykosido-, Galaktosido-Glykonsäure, u. s. f., siehe bei den Verbindungen der betreffenden Zuckerarten.

Durch einen Spaltpilz, welcher dem auf Blüthen und Früchten vorkommenden Micrococcus oblongus sehr ähnlich ist, wird Glykonsäure in mit viel Calciumcarbonat versetzter Lösung (sowie auch glykonsaures Calcium selbst) zu Oxyglykonsäure oxydirt; BOUTROUX gab dieser anfangs (C. r. 102, 924) die Formel $C_6H_{12}O_8$, später (C. r. 111, 185) jedoch $C_6H_{10}O_7 + 2\,H_2O$, so dass $C_6H_{12}O_8$ vielleicht als $C_6H_{10}O_7 + H_2O$ aufzufassen wäre. Die Oxyglykonsäure ist vielleicht eine einbasische Aldehydsäure $COH.(CHOH)_4.COOH$, und isomer mit der Glykuronsäure (siehe diese), welche vermuthlich im selben Verhältnisse zur d-Gulonsäure steht (siehe diese), wie Oxyglykonsäure zur d-Glykonsäure (FISCHER u. PILOTY, B. 24. 521); sie bildet einen farblosen, gegen Wärme und Alkalien sehr empfindlichen Syrup, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, reducirt FEHLING'sche Lösung energisch, giebt kein Anhydrid oder Lakton, und zeigt Linksdrehung $\alpha_D = -14.5^0$. Das Kalium-, Natrium-, und Ammoniumsalz sind syrupös, die Verbindungen $(C_6H_9O_7)_2.Ca + 1^1/_2\,H_2O$, $(C_6H_9O_7)_2.Sr + 1^1/_2\,H_2O$, $(C_6H_9O_7)_2.Cd + H_2O$ und $(C_6H_9O_7)_2.Pb + H_2O$ krystallinisch; die Salze reduciren Kupferlösung und geben mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel. Oxyglykonsäure scheint auch die von FISCHER (B. 23, 937; Z. 40, 745) durch Reduction des Laktons der Zuckersäure (siehe diese) mit Natriumamalgam erhaltene Säure $C_6H_{10}O_7$ zu sein, welche syrupös ist, reducirend wirkt, und ein weisses basisches Bleisalz besitzt. Durch Oxydation von glykonsaurem Kalk (1 Mol.) mit Brom (2 Mol.) und Wasser (5 Thln.) in der Druckflasche bei 90 bis 95°, stellte TIEMANN (Z. 40, 787) ebenfalls eine Säure $C_6H_{10}O_7$ dar; sie ist ein stark reducirender Syrup, giebt ein hygroskopisches, reducirendes, in Alkohol und Aether unlösliches, in Rosetten langer wasserheller Prismen vom Schmelzp. 149° krystallisirendes Kaliumsalz, ein in Nadeln krystallisirendes Calciumsalz, ein weisses amorphes, in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches, stark reducirendes, neutrales, und ein gelbes, in stark kohlensäurehaltigem Wasser lösliches basisches Baryumsalz, lässt schon in der Kälte ein gelbes amorphes Hydrazid vom Schmelzp. 184° ausfallen, und zeigt in

freiem Zustande Rechtsdrehung. Hiernach kann sie mit der oben beschriebenen Oxyglykonsäure nicht identisch sein; aber auch mit der Glykuronsäure stimmt sie nicht überein, mag jedoch zu ihr, wie TIEMANN annimmt, in naher Beziehung stehen.

Chloride. Die Superchloride und Chloride der Schwermetalle, z. B. Eisenchlorid, Kupferchlorid, Molybdänchlorid, Silberchlorid, und Goldchlorid, wirken auf heisse Glykoselösung zersetzend, und werden dabei reducirt; besonders intensiv tritt dies in alkalischen Lösungen ein, in denen sich bei kurzem Sieden auch frisch gefälltes Chlorsilber und Platinchlorid zu dunkelgrauem Silberstaub und sammetschwarzem Platinmohr reduciren lassen (BÖTTGER, Centr. 79, 733). Gold scheidet sich aus kochender alkalischer Goldchloridlösung in höchst feiner Vertheilung, und mit prächtig rother Farbe aus (MÜLLER, J. pr. II, 30, 252); säuert man Glykoselösung mit einem Tropfen concentrirter Ameisensäure an, und fügt einige Tropfen Goldchloridlösung von 0,001 Proc. hinzu, so entsteht eine schöne rothviolette Färbung (AXENFELD, Centr. 85, 389). Im Sonnenlichte wird Quecksilberchlorid auch in saurer, Goldchlorid in neutraler Lösung reducirt, Platinchlorid aber nur in alkalischer (DUCLAUX, Z. 37, 960). Welche Körper hierbei aus der Glykose entstehen, ist nicht bekannt, nur bei der Einwirkung von Kupferchlorid beobachtete FELSKO (A. 149, 356) als Hauptproduct Oxalsäure.

Kocht man Glykose mit einem Gemenge von Phosphorperchlorid, Phosphor-Oxychlorid, und Wasser, so scheiden sich farblose, amorphe Flocken ab, die sich in heissem Wasser lösen, und vielleicht ein Chlorid des Traubenzuckers sind (BAEYER, B. 2, 54). Von siedendem Chlorkohlenstoff wird die Glykose im Gegensatze zu Rohrzucker nicht geschwärzt (NICKLÉS, C. r. 61, 1053).

Ammoniak. Durch Erhitzen von Traubenzucker mit Ammoniak, oder durch Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzene Glykose, entstehen braune, sehr bittere, brenzlich riechende Substanzen, die 2 bis 11 Proc. Stickstoff enthalten und bei der Kalischmelze Ammoniak geben; eine derselben, $C_{26}H_8N_2O_{12}$, soll identisch mit der im Humus und Dünger vorkommenden Fuminsäure sein, welche getrocknet schwarze, amorphe Flocken von glänzendem Bruche bildet, die unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol und Aether sind, feucht aber sich leicht in Wasser löst, und an der Luft Sauerstoff absorbirt, mit Kalium, Natrium, und Ammonium in Wasser lösliche Salze giebt,

und Phosphate, selbst Thonerdephosphat, leicht löst (Thénard, C. r. 52, 244; 48, 385). Eine ähnliche Substanz erhielt Millot (C. r. 90, 611) bei der Elektrolyse einer 22° warmen fünfprocentigen Ammoniaklösung mit Retortenkohle als positiver Elektrode. Nach Dehérain (C. r. 106, 987) ist jedoch die Fuminsäure gar kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von stickstoffhaltigen und stickstofffreien Derivaten der Kohlenhydrate.

Löst man Glykose in ammoniakhaltigem Wasser, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur allmähliche Abnahme der Alkalität, und Gelb- bis Braunfärbung ein; die Natur der gebildeten Stoffe ist nicht bekannt (Scheibler, N. Z. 11, 130). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Traubenzucker entstehen nach Laborde (C. r. 78, 82) kleine Krystalle, die jedoch ebenfalls nicht näher untersucht sind.

Besser charakterisirte Körper gewann Tanret (C. r. 100, 1540) durch Behandlung von Glykoselösung mit Methyl- und Aethylamin oder Ammoniak. Erhitzt man z. B. 60 Thle. Traubenzucker mit 100 Thln. Ammoniak von 25 Proc. in der Druckflasche 30 bis 40 Stunden auf 100°, so erhält man, neben Ammoniumcarbonat, 5 bis 6 Proc. Ameisensäure, und anderen Stoffen, 1 bis 5 Proc. Basen, die man aus der angesäuerten Lösung mit Aether oder Chloroform ausschütteln, und durch Destillation bei 180°, oder mit überhitztem Wasserdampfe, in einen festen Rückstand (etwa $^1/_3$) und einen flüssigen Bestandtheil (etwa $^2/_3$) zerlegen kann. Letzterer enthält hauptsächlich zwei Verbindungen, das α-Glykosin, $C_6H_8N_2$, und das β-Glykosin, $C_7H_{10}N_2$, welches Letztere mit einer von Morin (C. r. 106, 360) im Fuselöl aufgefundenen Base identisch ist. Das α-Glykosin siedet bei 136°, hat die Dampfdichte 3,81, und das specifische Gewicht 1,038; die entsprechenden Zahlen des β-Glykosins sind 160°, 3,87 und 1,012. Beide Körper sind farblose, flüchtige, alkalische, stark lichtbrechende, optisch inactive Flüssigkeiten, von scharfem Geruche und sehr giftiger Wirkung (Wurtz, C. r. 106, 263); sie lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether, werden durch Alkalien und Säuren, salpetrige Säure, Natriumhypobromit, Quecksilberoxyd, und Chromsäure nicht angegriffen, durch Salpetersäure und Kaliumpermanganat in saurer Lösung völlig oxydirt, und durch Natrium ohne Gasentwickelung unter Dunkelfärbung zersetzt. Metalloxyde fällen diese Basen nicht, Ferricyankalium reduciren sie langsam; mit trockenem Salzsäuregase geben sie krystallisirte, sehr hygroskopische Chlorhydrate, mit Sublimat, Gold-

chlorid, und Platinchlorid schön krystallisirte Doppelsalze, z. B. $(C_7H_{10}N_2 . 2 HCl) . PtCl_4$, mit Jod-Aethyl Verbindungen die in gelben glänzenden Nadeln krystallisiren, und mit Brom, Tannin, Jodkaliumjodquecksilber, Phosphorwolframsäure, und Phosphormolybdänsäure, noch in grösster Verdünnung (0,001 Proc.) charakteristische Niederschläge, besonders in schwach saurer Lösung. Die Natur dieser Basen ist noch nicht sicher aufgeklärt. Mit den Körpern, die aus Glykol oder Aceton und Salmiak bei hoher Temperatur entstehen (RIEHM, A. 238, 1), sind sie nicht verwandt, denn diese gehören zur Reihe des Collidins $C_8H_{11}N$; dagegen könnte α-Glykosin mit der Base $C_6H_8N_2$ identisch sein, welche STOEHR (J. pr. II, 43, 156) unter den Einwirkungsproducten des Ammoniaks auf Glycerin auffand, und später (B. 24, 4105; J. pr. II, 47, 439) als Dimethyl-Pyrazin $C_4H_2(CH_3)_2N_2$ erkannte. ÉTARD, welcher diese Reaction schon früher untersuchte (C. r. 92, 795), gab dieser Base die Formel $C_6H_{10}N_2$ und nicht $C_6H_8N_2$, und DENNSTEDT glaubt (B. 25, 259), dass sowohl dem Körper von STOEHR, als auch TANRET's Glykosinen solche, an Wasserstoff reichere Formeln zukommen, was STOEHR (J. pr. II, 47, 439) jedoch bestimmt bestreitet. Auch GABRIEL und PINKUS, welche durch Reduction von Amidoaceton Dimethylpyrazin erhielten (B. 26, 2205), fanden für dieses die Zusammensetzung $C_6H_8N_2$ bestätigt; die Base war aber neutral, siedete bei 154°, und erstarrte in Eiswasser zu einer farblosen Krystallmasse.

Alkalien. Trägt man in, bei 100° entwässerten flüssigen Traubenzucker (100 Thle.) festes Aetzkali (50 Thle.) in kleinen Antheilen ein, oder erhitzt Glykose mit höchst concentrirter Kalilauge, so erhält man ein farbloses Destillat, das neben anderen, nicht näher untersuchten Stoffen, ziemlich viel Acetol $CH_3 . CO . CH_2OH$ enthält (EMMERLING, Centr. 80, 807 und Z. 31, 225; EMMERLING und LOGES, B. 16, 837). Das Acetol ist identisch mit dem, aus Monobrom- und Monochlor-Aceton durch Silberoxyd, Kaliumbicarbonat, oder Baryumcarbonat, ferner aus Propargylalkohol $H—C≡C—CH_2OH$ durch Bromquecksilber, und auf noch manche andere Weise entstehenden Acetylcarbinol oder Brenztraubenalkohol (PERKIN, N. 60, 280; Chz. 15, 524; HENRY, C. r. 93, 421). Es ist eine farblose, süsslich riechende, nussartig schmeckende Flüssigkeit, siedet unter Zersetzung bei 147°, wird in einer Kältemischung fest, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, und reducirt schon in der Kälte energisch FEHLING'sche Lösung, wobei Milchsäure und vielleicht auch etwas

Brenztraubensäure entstehen (BREUER und ZINCKE, B. 13, 639); die Oxydation mit Chromsäure ergiebt 1 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Essigsäure, die Reduction mit Natriumamalgam Propylenglykol, die Behandlung mit Phenylhydrazin erst ein Hydrazon und weiterhin das, in gelben Blättern vom Schmelzp. 145° krystallisirende Osazon $C_{15}H_{16}N_4$, welches mit dem des Methylglyoxals in jeder Hinsicht übereinstimmend befunden wurde (LAUBMANN, A. 243, 244).

Erhitzt man eine Glykoselösung mit Kali- oder Natronlauge, so tritt schon bei 60 bis 70° Bräunung, und bei längerem Kochen vollständiger Zerfall ein. Vermischt man verdünnte Lösungen von Glykose und Alkalien, so verschwindet, langsam in der Kälte, rasch bei 80° (welche Temperatur nicht überschritten werden darf, da sonst weitergehende Zersetzung erfolgt), die alkalische Reaction, die Flüssigkeit wirkt schon in der Kälte reducirend, und es entstehen unter Gelb- und Braunfärbung, Sauerstoffabsorption, und Wärmeentwickelung, die Salze zweier Säuren, die PÉLIGOT (A. 30, 75) als Glycinsäure und Saccharumsäure bezeichnet. Die Glycinsäure, nach DUBRUNFAUT $C_{12}H_{18}O_9 + H_2O$, nach REICHARDT (Z. 20, 529) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, ist dreibasisch, bildet einen bitteren, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, unbeständigen Syrup, und findet sich in der Rübenzucker-, sowie bis zu 7 Proc. und darüber in der Rohrzucker-Melasse (KUTHE, Z. 31, 738; PRINSEN-GEERLIGS, Chz. 16, R. 280). Charakteristisch ist ihre Reaction mit Eisenoxyd und verdünnter Säure, wobei eine intensiv blauviolette Färbung entsteht (MENDES, Z. 24, 420); in alkoholischer Lösung beobachtete PRINSEN-GEERLIGS, auf Zusatz von Eisenchlorid, eine prachtvoll dunkelviolette Färbung. Die Alkalisalze der Glycinsäure, deren Formeln sehr unsicher sind, lösen sich mit braunrother Farbe, reduciren Kupferlösung nur sehr schwach, geben gleichfalls die erwähnte Reaction mit Eisenoxyd, und werden schon von Kohlensäure zersetzt (BODENBENDER, Ö. 4, 305). Die Salze der Erdalkalien sind gelb, und werden durch Bleiessig, Silber- und Quecksilbernitrat gefällt, doch durch ersteren vollständig nur aus alkoholischer Lösung; das Kalksalz $(C_{12}H_{15}O_9)_2 . Ca_3 + H_2O$ reducirt nach DUBRUNFAUT ebenso stark wie Traubenzucker, desgleichen das amorphe, an der Luft unbeständige Baryumsalz $(C_{12}H_{15}O_9)_2 . Ba_3$, nach PRINSEN-GEERLIGS. Erwärmt man, nach letzterem Forscher, eine Lösung des neutralen Calciumsalzes am Wasserbade, so beginnt sie plötzlich (bei etwa 85°) äusserst

heftig zu schäumen, entwickelt übelriechende Gase, Kohlensäure, und Essigsäure, wird dabei stark sauer, und färbt sich zusehends dunkler. Kocht man Glycinsäure in freiem Zustande mit Wasser oder verdünnten Säuren, so zerfällt sie unter Aufschäumen sofort in Kohlensäure, Huminsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Apoglycinsäure (MULDER, A. 36, 260; PRINSEN-GEERLIGS, Z. 44, 298); diese ist einbasisch, bildet braune, in Wasser lösliche, in Aether und absolutem Alkohol unlösliche Flocken der Formel $C_9H_{10}O_5$ (?), wirkt nicht reducirend (?), giebt mit Alkalien eine blutrothe Lösung, mit Blei- und Silbersalzen braune, gallertartige Fällungen, wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt, und kommt ebenfalls in der Melasse vor (KROCKER, Z. 1, 477; MARGUERITTE, J. fabr. 10, 20; KUTHE, Z. 31, 738). Bei Wiederholung des Versuches von PRINSEN-GEERLIGS vermochten jedoch HERZFELD (Z. 44, 612) und CLAASSEN (Z. 44, 613) die leichte Abspaltung von Kohlensäure aus der freien Glycinsäure, und die grosse Zersetzlichkeit derselben, nicht zu bestätigen; auch nach WINTER (Chz. 18, R. 291; Z. 44, 1049) ist sie gegen verdünnte Säuren unterhalb 70° beständig, und zerfällt erst oberhalb dieser Temperatur unter Aufschäumen. WINTER hält die Glycinsäure für identisch mit einer Säure, die sich beim vorsichtigen Erwärmen einprocentiger Invertzuckerlösung mit 0,50 bezw. 0,38 Proc. Kalk (als Kalkhydrat), bei 66,5 bezw. 82° plötzlich in Form eines weissen, voluminösen, basischen Kalksalzes abscheidet; da dieses wegen zu schleimiger Beschaffenheit nicht filtrirbar ist, sich bei weiterem Erhitzen wieder löst, und sich an der Luft unter Bräunung zersetzt, so kann man es nur durch wiederholtes Decantiren, Absitzenlassen, und längeres Stehen mit Kalkwasser unter Luftabschluss reinigen, und gewinnt es so als reine, weisse, amorphe Masse. Durch Zerlegung mit Schwefelsäure und Extraction mit Aether erhält man die freie Säure; diese bildet sehr zerfliessliche Nadeln, die sich beim Stehen über Schwefelsäure erst verflüssigen, dann in Gestalt anderer, Rohrzucker-ähnlicher Krystalle wieder abscheiden, und schliesslich unter Bräunung und Entwickelung von Kohlensäure, Ameisensäure, und Apoglycinsäure (?) zerfallen; sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, und Chloroform, und wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirend; beim Erwärmen zersetzt sie sich unter Aufschäumen. — Bei Wiederholung auch dieses Versuches fand HERZFELD WINTER's Angaben durchaus zutreffend, nur erwies sich die Säure nicht in Aether löslich.

Die Saccharumsäure, $C_{14}H_{18}O_{11}$ (?), beschrieb REICHARDT (Z. 20, 529) als ein gelbbraunes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, adstringirend schmeckendes Pulver, dessen Lösung reducirend wirkt, und bei längerem Stehen unter Abscheidung von Humussubstanz zerfällt; mit Baryum, Blei und Kupfer, entstehen anscheinend mehrere, theils lösliche, theils unlösliche Verbindungen, deren Formeln jedoch ebenso unsicher sind, wie die der glycinsauren und apoglycinsauren Salze. Nach PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 16, R. 280; 17, R. 299) ist die Saccharumsäure nahe verwandt, vielleicht sogar identisch mit der, von WINTER (S. C. 23, 517) in der Rohrzuckermelasse entdeckten sog. Cannasäure $C_{14}H_{16}O_{13}$. Sie krystallisirt nicht deutlich, bildet, vorsichtig getrocknet, durchscheinende Blättchen oder längliche Prismen vom Schmelzp. 175°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, und Aether, unlöslich in Chloroform, zeigt weder Drehungs- noch Reductionsvermögen, und dunkelt in wässeriger Lösung stark nach; sie ist sechsbasisch, hat die Formel $C_{14}H_{16}O_{13} + H_2O$, verliert das Krystallwasser bei 110°, und giebt zahlreiche Salze, von denen fast alle in Alkohol, und das Baryum-, Blei-, Eisen- und Aluminium-Salz auch in Wasser unlöslich sind. Die Verbindungen

$C_{14}H_{10}Na_6O_{13}$, $C_{14}H_{10}Ca_3O_{13}$, und $C_{14}H_{10}Ba_3O_{13}$

bilden weisse, amorphe, nicht hygroskopische Flocken, die zu spröden, zerreiblichen Pulvern eintrocknen, $C_{14}H_{14}CuO_{13} + 2H_2O$, entsteht beim Kochen der Säure mit Kupfercarbonat, in Gestalt länglicher blaugrauer Täfelchen, $C_{14}H_{10}Cu_3O_{13} + 8H_2O$, krystallisirt beim Kochen der Säure mit überschüssigem, frisch gefälltem Kupferoxyd in grossen Platten, welche 7 Mol. Wasser im Exsiccator, das achte aber erst bei 110° verlieren, und $C_{14}H_{12}Cu_2O_{13}$ schiesst aus der erkaltenden Lösung dieses Salzes in mehr freier Säure, in langen, lichtblauen, sehr hygroskopischen Nadeln an, die bei 110° getrocknet schön moosgrün werden. Das Salz $C_{14}H_{10}Ag_6O_{13}$ bildet weisse, am Lichte zersetzliche, beim Erwärmen explodirende Flocken; ein Platinsalz und eine Acetylverbindung konnten nicht rein gewonnen werden. — Nach WINTER (Chz. 18, R. 291) ist indessen die Identität der Saccharumsäure und der Cannasäure durchaus fraglich, um so mehr, als letztere aus reiner Glykose oder aus Invertzucker nicht gewonnen werden kann, und auch verschieden von jener, durch Kochen mit Barytwasser fällbaren Säure ist, die sich in den Mutterlaugen von WINTER's Glycinsäure vorfindet (Z. 44, 1049).

Beim Stehen von Glykoselösung mit Kali oder Natron bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Milchsäure (KILIANI, B. 15, 701), erheblich mehr jedoch bei höherer Wärme; Ammoniak kann die Alkalien nicht ersetzen, wohl aber Tetramethylammoniumhydrat $N(CH_3)_4.OH$. Bei dieser Reaction findet nicht unerhebliche Absorption von Sauerstoff statt, so z. B. nimmt eine Lösung von 5 g Glykose und 10 g Kalihydrat in 100 ccm, bei 40°C. binnen 13 Stunden 0,725 g Sauerstoff, und aus einem entsprechenden abgeschlossenen Luftquantum den gesammten Sauerstoff auf, während nur etwa 0,1 g Kohlensäure gebildet werden.

Erhitzt man Glykose mit gleich viel Natronlauge vom spec. Gew. 1,34 und ebenso viel Wasser am Wasserbade, so tritt bei 96° starke Reaction ein; die Temperatur steigt auf 116°, und der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung entzieht Aether, neben etwas Brenzcatechin, 10 bis 20 Proc. des Zuckergewichtes an Aethylidenmilchsäure (HOPPE, B. 4, 396). Eine Ausbeute von 30 bis 40 Proc. reiner Milchsäure erhält man nach KILIANI (B. 15, 136 und 699; Z. 32, 892), indem man je 1 Thl. Traubenzucker in 1 Thl. Wasser, und 1 Thl. Aetzkali in $^1/_2$ Thl. Wasser löst, die erkalteten Lösungen langsam vermischt, einige Stunden auf 35° und sodann sechs bis sieben Stunden auf 60° erwärmt, das Alkali durch starke Schwefelsäure genau neutralisirt, hierauf 93 procentigen Alkohol zusetzt, bis alles Kaliumsulfat abgeschieden ist, die filtrirte alkoholische Lösung mit kohlensaurem Zink am Wasserbade erwärmt, siedend filtrirt, und den Brei von milchsaurem Zink, der sich nach dem völligen Erkalten ausscheidet, einmal umkrystallisirt. Statt des Kalihydrates kann auch concentrirte Natronlauge verwendet werden, die man unter Abkühlung portionenweise zusetzt; das gebildete Natriumsulfat lässt sich durch Auskrystallisiren in der Kälte, und Fällen mit 93 procentigem Alkohol leicht entfernen; von der alkoholischen Lösung wird die Hälfte mit Zinkcarbonat neutralisirt, siedend filtrirt, und mit der anderen Hälfte vereinigt, worauf nach etwa 36 stündigem Stehen das milchsaure Zink auskrystallisirt ist, und durch scharfes Abpressen und einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden kann.

Wird Traubenzucker mit dem zehnfachen Gewichte an Wasser und dem doppelten an Aetzkali, 24 Stunden auf 35 bis 40° erwärmt, so geht er fast zur Hälfte in Milchsäure über (NENCKI und SIEBER, J. pr. II, 24, 298; 26, 1), und zwar auch

unter Luftabschluss; in verdünnteren Lösungen und bei geringerem Alkaligehalte verläuft die Reaction viel langsamer und unvollständiger. Ausserordentlich beschleunigt wird sie dagegen im Sonnenlichte; es entstehen dabei bis 60 Proc. der Glykose an Rechtsmilchsäure, ferner ziemlich viel Essigsäure, etwas Ameisensäure und Kohlensäure, aber kein Alkohol (DUCLAUX, Centr. 94, 169).

Nach DEHÉRAIN (B. 6, 679) absorbirt Traubenzucker in Gegenwart von Alkalien in der Hitze Stickstoff; SCHLÖSING fand dies jedoch nicht bestätigt (B. 9, 959; A. ch. V 24, 284).

Beim Erhitzen von Glykoselösungen mit verdünnten Alkalicarbonaten tritt selbst bei stundenlangem Kochen keine Färbung ein (DAUBRAWA, Z. 15, 707). Milchsäure wird nicht gebildet, und die Sauerstoffabsorption ist gering, sie beträgt z. B. für eine Lösung von 2,5 g Glykose und 1,25 g Soda in 500 ccm, bei 35 bis 40° binnen 15 Tagen nur 0,120 g (NENCKI und SIEBER, J. pr. II. 26, 1). Bei anhaltendem Kochen in concentrirten Lösungen wirken indess die Alkalicarbonate, namentlich Pottasche, doch in gleicher Weise zersetzend wie die freien Alkalien, jedoch erst binnen zwei- bis dreimal so langer Zeit (JESSER, Ö. 22, 661).

Barythydrat. Beim Kochen mit Barythydrat unter Luftabschluss, liefert die Glykose Aceton, und im Rückstande bleibt glycinsaures Baryum (KAWALIER, J. pr. I, 74, 28); dasselbe entsteht auch unter starker Wärmeentwickelung beim Erhitzen von Glykose mit krystallisirtem Barythydrat auf 100°. Erwärmt man bei 100° geschmolzene Glykose mit einer heiss gesättigten Barytlösung, löst das Reactionsproduct in Wasser, und fällt mit Säure, so erhält man neben Glycinsäure auch Melassinsäure (PÉLIGOT, A. 67, 157); dieselbe bildet schwarze, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Flocken der Formel $C_6H_6O_3$ (?), und kommt nach DEGHUÉE (Chz. 17, R. 185) im Safte des Zuckerrohres vor. Durch längeres Erhitzen von Glykose mit dem dreifachen Gewichte Barythydrat und etwas Wasser auf 160°, erhält man 60 Proc. derselben an Milchsäure (SCHÜTZENBERGER, Centr. 76, 470); bei 240° entsteht, ohne Gasentwickelung, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Brenzcatechin, und Protocatechusäure (GAUTIER, Bl. 31, 530), vielleicht auch Phloroglucin (GAUTIER, C. r. 90, 1003).

Kalkhydrat. In verdünnter Glykoselösung löst sich Kalkhydrat mit Leichtigkeit auf; bei längerem Stehen nimmt die Alkalität langsam ab, die Rotation vermindert sich und ver-

schwindet zuletzt fast vollkommen, und es tritt Braunfärbung ein, wobei ein basisches Kalksalz der Glycinsäure unlöslich ausfällt, während das neutrale Kalksalz, milchsaurer und melassinsaurer Kalk, sowie vermuthlich noch andere Kalksalze, gelöst bleiben. In den Mutterlaugen der Glycinsäure befindet sich das durch PÉLIGOT (C. r. 89, 918 und 90, 1141; Z. 30, 50 und 809) entdeckte Saccharin $C_6H_{10}O_5$, das von KILIANI als Lakton der Saccharinsäure oder Glykosaccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ erkannt wurde (B. 15, 701 und 2953; A. 218, 361; N. Z. 11, 7), welcher letzteren nach allen ihren Reactionen die Formel

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.C{<}^{CH_3}_{OH}.COOH$$

zukommt. Andere, isomere Saccharine bilden sich bei dieser Reaction nicht.

Behufs Darstellung grösserer Mengen Saccharin löst man 1 kg Traubenzucker (oder Fruchtzucker) in 7 bis 8 Litern Wasser, und trägt unter fortwährendem Kochen so viel frisches, noch heisses Kalkhydrat ein, dass die Lösung auch nach drei bis vier Stunden noch alkalisch ist. Nach dem Erkalten lässt man absitzen, zieht die Lösung ab, fällt den überschüssigen freien Kalk mit Kohlensäure, hierauf den gebundenen genau mit der nöthigen Menge Oxalsäure, und dampft ein; bei Anwendung von Fruktose tritt die Krystallisation schon in 24 Stunden ein, bei Glykose oft erst nach mehreren Wochen (SCHEIBLER, B. 13, 2212). Nach KILIANI bringt man die kalte Lösung von 1 kg invertirtem Rohrzucker in neun Litern Wasser mit 100 g Kalkhydratpulver in eine Flasche, lässt unter öfterem Umschütteln 14 Tage stehen, und fügt zur klaren rothgelben Lösung noch 400 g Kalkhydrat, worauf sich, bei weiterem zeitweiligen Schütteln, ein voluminöses, schwer lösliches Kalksalz abscheidet; sobald die über diesem stehende Flüssigkeit FEHLING'sche Lösung nur mehr schwach reducirt, was nach einem bis zwei Monaten der Fall zu sein pflegt, filtrirt man, fällt den Kalk mit Kohlensäure und Oxalsäure, und dickt die Lösung zum Syrup ein, aus dem sich nach einigen Tagen Saccharin ausscheidet, welches man nur noch aus Wasser umzukrystallisiren braucht.

Das Saccharin findet sich in geringer Menge in manchen, durch das Osmoseverfahren aus Melasse gewonnenen Zuckern (LIPPMANN, B. 13, 1826), und kommt vermuthlich auch in anderen Producten der Rübenzuckerfabrikation vor (AULARD, Chz. 16, R. 233).

Das Saccharin besitzt die Formel $C_6H_{10}O_5$ (SCHEIBLER, a. a. O.; PÉLIGOT, A. ch. VI, 21, 429), und krystallisirt in glasglänzenden, stark doppelbrechenden, durchsichtigen Prismen des rhombischen Systems vom Axenverhältnisse $a:b:c = 1{,}6815:1:0{,}7413$, $\beta = 111^{\circ}16'$ (DES CLOIZEAUX, Bl. II, 35, 439; POISSON, Bl. Ass. 3, 186), die bei 160° schmelzen; es ist grösstentheils unzersetzt flüchtig, löst sich leicht in heissem Wasser, ziemlich leicht in kaltem (in 8 Thln. bei 15°), und auch in Alkohol, Methylalkohol, und Aether, welcher letztere es concentrirten Lösungen, auch wenn sie in der Kälte stark alkalisch gemacht wurden, leicht entzieht. Diese Lösungen sind sämmtlich nicht süss, nicht gährungsfähig, und wirken auch bei anhaltendem Kochen nicht reducirend; durch Bleiessig werden sie nicht gefällt (DEGENER, Z. 35, 136; GUNNING, Chz. 15, R. 82), wohl aber durch ammoniakalischen Bleiessig (PÉLIGOT). Die specifische Rotation beträgt nach PÉLIGOT $\alpha_D = +93{,}5^{\circ}$, nach SCHEIBLER für $c = 12{,}08$ $+93{,}8^{\circ}$, nach HERMANN und TOLLENS (B. 18, 1333; Z. 35, 486) $\alpha_D = +93{,}08^{\circ}$, nach SCHNELLE und TOLLENS (A. 271, 61) für $t = 20$ und $c = 10$, anfangs (acht Minuten nach dem Lösen) $+94{,}2^{\circ}$, und nach elf Tagen $+88{,}7^{\circ}$. Mit steigender Temperatur vermindert sie sich ein wenig; in alkoholischer Lösung ist sie etwas grösser als in wässeriger (DEGENER, Z. 35, 136), und bei Zusatz concentrirter Essigsäure steigt sie auf $+106{,}3^{\circ}$ (CUISINIER, S. ind. 19, 244). Die Verbrennungswärme des Saccharins fanden STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II. 45, 305) bei constantem Volum 4055 cal. für 1 g und 656,9 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Druck 656,9 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 252,1 Cal.; die Umsetzung von Glykose in Saccharin nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_6H_{10}O_5$ erfolgt exothermisch, und entwickelt $+16{,}8$ Cal. Das elektrische Leitungsvermögen ist gering (WALDEN, B. 24, 2028); bezeichnet $v$ die Verdünnung in Litern auf das Gramm-Aequivalentgewicht, $\mu$ die moleculare Leitfähigkeit, 100 m die Dissociation in Procenten, 100 $k$ die Affinitätsconstante, und $\mu\infty$ die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, so beträgt, für $v = 32, 64, 128$, $\mu = 2{,}32, 2{,}99, 4{,}02$; 100 m $= 0{,}65, 0{,}84, 1{,}12$; 100 $k = 0{,}00013, 0{,}00011, 0{,}00010$; $\mu\infty = 358$.

Durch Natriumamalgam wird Saccharin reducirt (SCHEIBLER B. 16, 3011), wobei nach FISCHER (B. 22, 2205; 23, 937) eine noch nicht näher untersuchte Methylpentose entsteht; auf alkalische Saccharinlösung wirkt aber Natriumamalgam nicht ein (KILIANI, B. 18, 2514). Die Reduction mit Jodwasserstoff und

Phosphor ergiebt das von FITTIG (A. 200, 60) entdeckte α-Methyl-Valerolakton $CH_3.\overset{|}{C}H.CH_2.\overset{|}{C}<^{H}_{CH_3}$ (O———CO), und zugleich eine Capronsäure, welche mit der α-Methyl-Valeriansäure oder Methylpropylessigsäure von SAYTZEFF (A. 193, 354), d. i. $CH_3.CH_2.CH_2.CH(COOH).CH_3$, identisch befunden wurde (KILIANI, a. a. O.; LIEBERMANN und SCHEIBLER, B. 16, 1821). Heisse concentrirte Natron- oder Kalilauge wirken auf Saccharin nicht zersetzend (PÉLIGOT), und erst beim Erhitzen von 5 g Saccharin mit 5 g Kalihydrat und 20 ccm Wasser auf 230 bis 240° wird Wasserstoff, etwas Propylalkohol (?), Ameisensäure, und Milchsäure gebildet (HERMANN und TOLLENS, B. 18, 1333; Z. 35, 486); am meisten Milchsäure erhält man, wenn man längere Zeit, aber bei nicht mehr als 205 bis 220° kocht. Durch Natron und Jod wird etwas Jodoform abgeschieden, was das Vorhandensein einer Methylgruppe bestätigt. Verdünnte kochende Schwefelsäure oder Salzsäure greifen das Saccharin nicht an, und erzeugen namentlich keine Lävulinsäure; concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer Sulfosäure; concentrirte Salpetersäure wirkt auch in der Hitze nur bei sehr grossem Ueberschusse, und giebt Saccharinsäure (s. unten) und Oxalsäure. Kaliumpermanganat oxydirt vollständig zu Wasser, Kohlensäure und Essigsäure (PÉLIGOT), Silberoxyd zu Ameisensäure, Essigsäure und Glykolsäure (KILIANI, B. 15, 701); Cyankalium zersetzt Saccharin erst bei hoher Temperatur, dann aber völlig (WISLICENUS, A. 233, 101). Mittelst Essigsäureanhydrid erhielt SCHEIBLER eine sehr bittere, syrupdicke, in Wasser unlösliche Acetylverbindung, mittelst Phenylcyanat TESMER (B. 18, 2606), bei zweistündigem Erhitzen auf 165°, Saccharin-Tetraphenylcarbamat $C_6H_7(CO.NH.C_6H_5)_3O_5 + C_6H_5.NCO$ oder vielleicht $C_6H_6(CO.NH.C_6H_5)_4O_5$; dieses krystallisirt in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 235°, löst sich wenig in Alkohol und Benzol, besser in Aceton, leicht in heissem Anilin, und zerfällt beim Erhitzen mit Baryt auf 160° fast glatt in Kohlensäure, Anilin, und saccharinsaures Baryum.

Die wässerige Lösung des Saccharins wird langsam schon bei längerem Stehen, und rascher beim Einkochen oder Abdampfen, stark sauer, indem sich Saccharinsäure bildet, und bei ge-

gebenen Verhältnissen jedesmal ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen Säure und Lakton eintritt (FITTIG, B. 16, 374); neutralisirt man jedoch die Lösung von Zeit zu Zeit, oder kocht man Saccharin mit Alkalien, alkalischen Erden, frisch gefälltem Calcium- oder Baryumcarbonat, u. s. f., so kann man es vollständig in Saccharinsäure, bezw. deren Salze, überführen. Zerlegt man diese, z. B. das Kalksalz, mit Oxalsäure, so verwandelt sich die in Freiheit gesetzte Säure langsam in der Kälte (z. B. bei 16stündigem Stehen bis zu 47 Proc.), rasch, aber nicht völlig, beim Erhitzen (z. B. bei 10 Minuten langem Kochen bis zu 67 Proc.), in das Lakton zurück, und beim Verdunsten der Lösung im Vacuum erhält man eine völlig trockene, aus einem Gemenge von Lakton und freier Säure bestehende Krystallmasse, wonach man auch der Säure selbst eine gewisse Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit zusprechen muss (KILIANI, B. 15, 2953). Das Kaliumsalz, $C_6H_{11}KO_6$, bildet grosse monokline Krystalle vom Axenverhältnisse $a : b : c = 1{,}2893 : 1 : 8861$, $\beta = 85^0 25'$, und zersetzt sich bei 120 bis 130° unter Aufblähen; das Ammoniumsalz ist ebenfalls krystallinisch, das Natriumsalz jedoch amorph. Das Salz $(C_6H_{11}O_6)_2 . Ca$ scheidet sich als spröder Gummi aus, ebenso das Baryumsalz; beide sind in Wasser sehr löslich, trocknen allmählich zu weissen amorphen Pulvern ein, werden durch Alkohol gefällt, und sind durch Kohlensäure nicht zersetzbar. Das Zinksalz $(C_6H_{11}O_6)_2 . Zn$ ist amorph, und verglimmt ohne zu schmelzen, das Kupfersalz $(C_6H_{11}O_6)_2 . Cu + 4H_2O$ krystallisirt in blauen Warzen, die bei 120° ihr Wasser verlieren und sich dabei grün färben. Die saccharinsauren Salze sind linksdrehend, und zwar beträgt, nach SCHEIBLER, für das Kalksalz $\alpha_D$ annähernd —5.7°, für das Natriumsalz —17,2°; daher nimmt auch die kalte wässerige Lösung des Saccharins auf Sodazusatz rasch, auf Bleiessigzusatz allmählich, Linksdrehung an (DEGENER, Z. 33, 539; 35. 136). Unter den, bei der Glykonsäure angegebenen Bedingungen bildet auch die Saccharinsäure ein Hydrazid, $C_6H_{11}O_5 . N_2H_2 . C_6H_5$; es krystallisirt in Büscheln feiner Nadeln vom Schmelzp. 104°, und ist in Wasser und Alkohol viel löslicher als andere analoge Verbindungen (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728).

Erwärmt man Saccharinsäure, oder besser Saccharin (1 Thl.) mit concentrirter Salpetersäure von 1,375 spec. Gew. (3 Thle.) im Wasserbade auf 35°, so beginnt nach 24 Stunden eine, mehrere Tage andauernde Gasentwickelung, nach deren Auf-

hören man stark verdünnt, eindampft, bis neuerdings Gas entweicht, und dies wiederholt, bis ein gelber, salpetersäurefreier Syrup verbleibt. Fällt man aus der verdünnten wässerigen Lösung die gebildete Oxalsäure genau mit Calciumcarbonat, verdampft einen Theil des Filtrates völlig am Wasserbade, krystallisirt die hierbei verbleibende, faserige, pulverisirbare Masse aus kochendem Aether um, und rührt diese Krystalle in die Hauptmenge des zum Syrup eingedickten Filtrates ein, so erhält man bald eine reichliche Krystallisation von Saccharon, $C_6H_8O_6$, welches zugleich einbasische Säure und Lakton der Saccharonsäure $C_6H_{10}O_7$ ist. Das Saccharon schiesst aus Wasser in dicken, glänzenden trimetrischen Prismen vom Axenverhältnisse $a : b : c = 0{,}6903 : 1 : 0{,}5280$ an, hat die Formel $C_6H_8O_6 + H_2O$, erweicht bei 90 bis 100°, verliert das Wasser bei 100° im Vacuum, sintert dann erst bei 145°, und schmilzt bei 156° unter Zersetzung. Trocken ist es in Aether ziemlich wenig löslich, kann aber der wässerigen Lösung durch Aether entzogen werden; es schmeckt so sauer wie Citronensäure, bedarf zweier Molecüle Alkali zur völligen Neutralisation, und zeigt Linksdrehung, für $p = 1{,}786$, $\alpha_D^{20} = -6{,}1°$. Die Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor ergiebt zunächst eine zweibasische, vermuthlich zur Reihe der Fumarsäure gehörige Säure, $C_6H_8O_4$, und weiterhin α-Methylglutarsäure

$$\overset{CH_3\quad COOH}{\diagdown\diagup}$$
$$CH.CH_2.CH_2.COOH$$

, identisch mit der von Wislicenus und Limpach (A. 192, 134) beschriebenen. Als einbasische Laktonsäure liefert das Saccharon direct Salze: $C_6H_7KO_6$ ist amorph, $C_6H_7NaO_6$ bildet wasserfrei luftbeständige rhombische Krystalle vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}5310:1:0{,}6044$, wasserhaltig verwitternde rhombische Krystalle $C_6H_7NaO_6 + H_2O$ vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}7044:1:0{,}6508$; $C_6H_7(NH_4)O_6$ krystallisirt in grossen, luftbeständigen, rhombischen Tafeln vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}3175:1:0{,}6779$; die Kupferverbindung ist eine grüne, spröde, gummiartige Masse, die Bleiverbindung, welche aus den Lösungen aller genannten Salze durch Bleiessig gefällt wird, ein weisses amorphes Pulver. Kocht man Saccharon mit den Hydraten oder Carbonaten der Alkalien und Erdalkalien, so entstehen Salze der Saccharonsäure $C_6H_{10}O_7$: $C_6H_8K_2O_7$ ist amorph, $C_6H_8Na_2O_7$ bildet beständige, $C_6H_8(NH_4)_2O_7$ bei 100° zersetzliche Krystalle, $C_6H_8CaO_7$ ist ein spröder Gummi, $C_6H_8Ag_2O_7$ ein weisser, flockiger, in Wasser etwas löslicher

Niederschlag, und das Kupfer- und Bleisalz sind amorph. Bei der Oxydation mit Silberoxyd giebt die Saccharonsäure Essigsäure und keine Glykolsäure, sie enthält also eine Methylgruppe, wie dies die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \;\; COOH \\ \quad \searrow \swarrow \\ \quad C(OH).CHOH.CHOH.COOH \end{array}$$

erkennen lässt; für Saccharon sind hiernach zwei Formeln möglich, je nachdem die eine oder die andere Carboxylgruppe an der Laktonbildung betheiligt ist. In der Saccharinsäure stehen, was ihre Reduction zu $\alpha$-Methyl-Valerolakton beweist, die Gruppen $CH_3$ und COOH am nämlichen Kohlenstoffatome, wie dies die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \;\; COOH \\ \quad \searrow \swarrow \\ \quad C(OH).CHOH.CHOH.CH_2OH \end{array}$$

ausdrückt; das Saccharin selbst kann ein $\gamma$- oder ein $\delta$-Lakton sein, und hat im ersteren, wahrscheinlicheren Falle, die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \;\; CO\text{————}O \\ \quad \searrow \swarrow \qquad\qquad\quad | \\ \quad C(OH).CHOH.CH.CH_2OH \end{array}$$

(Kiliani, a. a. O.; Haushofer, Kryst. 8, 379).

Nach Cuisinier (S. ind. 19, 337) sollte Traubenzucker, der in neutraler oder schwach saurer Lösung ganz beständig ist, bei längerem Stehen in alkalischer Lösung, unter Luftabschluss, eine völlige Spaltung in Saccharin und einen optisch inactiven, gährungsunfähigen Stoff, von einem, dem der Glykose gleichkommenden Reductionsvermögen erleiden; in Gegenwart von viel Alkali tritt weitere Zersetzung zu braunen humusartigen Körpern ein, und es wird viel Sauerstoff absorbirt, so dass sich z. B. in geschlossenen, mit Luft, oder besser mit Sauerstoff gefüllten Flaschen, eine bedeutende Verminderung des Luftdruckes beobachten lässt. Wie Kiliani (a. a. O.) bewies, findet indess eine solche Spaltung nicht statt, auch ist Saccharin keineswegs das einzige Product der Reaction, vielmehr treten auch andere Säuren auf, besonders Milchsäure; Nencki und Sieber (J. pr. II. 26, 5) haben sogar angenommen, dass Glykose nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + H_2O = C_3H_6O_3 + C_3H_8O_4$ zunächst in Milchsäure und das Hydrat des Glycerinaldehydes zerfalle, welche sich dann zu Saccharinsäure condensirten:

$$CH_3.CHOH.COOH + CH(OH)_2.CHOH.CH_2OH$$

$$= \overset{CH_3\ \ COOH}{\diagdown\!\diagup}C(OH).CHOH.CHOH.CH_2OH;$$

der Versuch bestätigt aber die Entstehung von Glycerinsäure nicht (KILIANI, B. 17, 1302). Nach HERMANN und TOLLENS lässt sich jedoch die Saccharinsäure allerdings als eine substituirte Milchsäure betrachten, wie die Formeln

$$CH_3.CHOH.COOH \quad \text{und}$$

$$CH_3.C{<}^{OH}_{CHOH}.CHOH.CHOH.COOH$$

dies zeigen. Die Zersetzung des Traubenzuckers in alkali- (nicht aber in ammoniak-) haltiger Lösung, unter beträchtlicher Sauerstoffabsorption, findet nach DUCLAUX (C. r. 103, 881 und 104, 294; Z. 37, 335) namentlich im Sonnenlichte rasch statt; Saccharin wurde hierbei unter den Zersetzungsproducten nicht nachgewiesen, sondern nur Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure, viel Ameisensäure (bis 10 Proc.), Ulminstoffe, und als Ergebniss gleichzeitiger Desoxydation 3 bis 5 Proc. Alkohol. Auch im luftleeren Raume entstanden bei der Insolation alkalischer Glykoselösung Kohlensäure und Alkohol.

Schwefelwasserstoff: Durch Schwefelwasserstoff wird Glykose weder in wässeriger noch in alkoholischer Lösung irgendwie verändert, wie DUBRUNFAUT, MAUMENÉ, und auch FISCHER (B. 27, 674) fanden.

Schwefelsäure. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich, wenn jede Temperaturerhöhung vermieden wird, Glykose ohne Schwärzung auf, und es entsteht Glykosesulfosäure (PÉLIGOT, A. ch. II, 67, 108). Nach HÖNIG und SCHUBERT (M. 6, 746; 7, 474) ist diese Reaction keineswegs einfacher Natur; reibt man 1 Thl. Glykoseanhydrid und 1 Thl. eiskalte concentrirte Schwefelsäure zusammen, so wirkt diese zunächst unter Wasserabspaltung condensirend, und es bilden sich leicht lösliche Sulfosäuren, die sich erst auf Zusatz von Aether oder viel (20 Thln.) absolutem Alkohol ausscheiden. Arbeitet man bei etwas höherer Temperatur, oder lässt man die erwähnten Sulfosäuren längere Zeit stehen, so wird ein Theil der Sulfogruppen abgespalten, und es fallen niedrigere, schwer lösliche Verbindungen, in den charakteristischen Formen- und Grössenverhältnissen aus, wie sie weiter oben bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose und

Stärke beschrieben wurden. Mit den daselbst erwähnten Dextrinen scheinen auch jene identisch zu sein, die beim Kochen dieser Sulfosäuren in alkoholischer Lösung, unter Abspaltung aller Sulfogruppen, entstehen; sie haben sämmtlich die Formel $C_6H_{10}O_5$, sind rein weiss, amorph, sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, zeigen desto geringeres Reductions-, und desto grösseres Drehungs-Vermögen bei je höherer Temperatur sie entstanden ($\alpha_j = +88,33^0$, wenn $t = 5^0$ C.; $\alpha_j = +138,64^0$, wenn $t = +35^0$ C. war), werden durch Jod nicht gefärbt, durch Diastase kaum verändert, und durch verdünnte Säuren in Glykose übergeführt. Auch MUSCULUS und MEYER (Bl. II, 18, 66; C. r. 92, 528) gewannen, durch Zusatz von viel absolutem Alkohol zu einer Lösung von Glykoseanhydrid in concentrirter Schwefelsäure, einen weissen, amorphen, hygroskopischen, aber nicht zerfliesslichen Körper, von Dextrinnatur; er hat die Formel $C_{18}H_{28}O_{14}.C_2H_6O$, verliert das anhaftende Molecül Alkohol bei 100° und ist dann sehr zerfliesslich, und liefert beim Kochen mit Wasser $C_{18}H_{28}O_{14}.H_2O$ (vielleicht $3\,C_6H_{10}O_5$?), als gelbe amorphe, süssliche Substanz, die in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist, Kupferlösung nicht reducirt, nicht gährt, ein Drehungsvermögen $\alpha_D = +130^0$ besitzt, und bei mehrstündigem Kochen mit Schwefelsäure Glykose giebt.

Beim Kochen von 50 g Traubenzucker mit 500 ccm $2^1/_2$ procentiger Schwefelsäure durch 12 Stunden am Wasserbade, entstehen nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 24, 301) reichliche Mengen Isomaltose (s. diese).

Uebergiesst man Traubenzucker mit einem noch warmen Gemenge gleicher Theile Schwefelsäure-Monohydrat und Wasser, so enthalten die entweichenden Dämpfe eine beträchtliche Menge Furfurol (GUYARD, Bl. 41, 289). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Ameisensäure (MALAGUTI, A. 17, 61), Lävulinsäure (s. bei Fruktose), und Humusstoffe (PÉLIGOT, A. ch. II, 67, 178); letztere, deren Natur noch wenig bekannt ist, werden beim Rohrzucker näher besprochen werden. Saccharin wird, entgegen der Angabe CUISINIER's (S. ind. 19, 337), weder durch Schwefelsäure, noch durch irgend eine andere Säure, aus Glykose gebildet (KILIANI, B. 15, 2953).

Schwefelsäure von 7 bis 8 Proc. greift Traubenzucker selbst bei längerem Kochen nur wenig an (CONRAD und GUTHZEIT, B. 19, 2569); je concentrirter man die Säure nimmt, desto mehr Humusstoffe erhält man, und desto unlöslicher sind dieselben in

kalter Kalilauge. Kocht man z. B. 10,5 g Glykose mit 25 ccm Schwefelsäure, die 1,75, 8,60, 11,80, 15,23, 23,20 g $H_2SO_4$ enthält. 17 Stunden rückfliessend am Wasserbade, so verbleiben 0,20, 0,95, 2,40, 3,00, 3,29 g Humussubstanz, von 62,3 bis 65,17 Proc. Kohlenstoff- und 4,4 bis 4,5 Proc. Wasserstoffgehalt (CONRAD und GUTHZEIT, B. 19, 2849). Parallel mit dieser Reaction, die den Traubenzucker in Wasser und Humusstoffe spaltet, scheint (jedoch in weit geringerem Umfange) eine zweite, nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = H_2O + H.COOH + C_5H_8O_3$ zu erfolgen, welche die Ameisensäure und Lävulinsäure erzeugt. Durch 17stündiges rückfliessendes Kochen von 10,5 g Glykose mit 50 bezw. 25 g Wasser und 3,50 bezw. 1,75 g $H_2SO_4$, wurden 0,13 bezw. 0,20 g Humus, 0,54 bezw. 0,56 g Lävulinäure und andere Säuren, 0,25 bezw. 0,23 g Ameisensäure, und 8,54 bezw. 8,87 g unzersetzter Substanz erhalten, ferner aus 52,6 g Glykose im Mittel 0,83 g Humus, 2,78 g Lävulinsäure und andere Säuren, 1,21 g Ameisensäure, und 43,7 g unzersetzte Substanz; aus 50 g Glykose, 50 g $H_2SO_4$ und 450 g Wasser konnten, nach sechstägigem Kochen, TOLLENS und GROTE (A. 206, 207) nur 0,0377 g lävulinsaures Silber abscheiden.

Salzsäure. Schon Salzsäure von 7 bis 10 Proc. greift Glykose rascher und energischer an als Schwefelsäure, und erzeugt viel mehr, und in Alkali viel löslichere Humusstoffe. TOLLENS und GROTE erhielten nach eintägigem Kochen von 30 g Traubenzucker mit 100 g concentrirter Salzsäure schon 0,85 g lävulinsaures Silber, und als CONRAD und GUTHZEIT 10,5 g mit 50 ccm concentrirter Salzsäure im Einschlussrohre 17 Stunden auf 100° erhitzten, fanden sie sowohl den Zucker als die organischen Säuren gänzlich zersetzt, und nur Humussubstanz vorhanden; kocht man 10,5 g Glykose mit 50 ccm Salzsäure, die 4,78, 9,6, 17,0, 22,0 g HCl-Gas enthält, 17 Stunden rückfliessend am Wasserbade, so verbleiben 1,0, 1,70, 4,15, 4,50 g Humus, von 64,5 bis 66,5 Proc. Kohlenstoff-, und 4,0 bis 4,6 Proc. Wasserstoffgehalt. Auf dieselbe Weise ergeben 10,5 g Traubenzucker mit 50 ccm Wasser und 4,42 bezw. 4,78 g HCl-Gas, binnen 17 Stunden 0,9 bezw. 1,0 g Humus, 3,10 bezw. 3,12 g Lävulinsäure und andere Säuren, 1,24 bezw. 1,35 g Ameisensäure, und 3,07 bezw. 2,73 g unzersetzte Substanz; ebenso 52,6 bezw. 105,0 g im Mittel 4,76 bezw. 19,0 g Humus, 15,53 bezw. 31,1 g Lävulinsäure und andere Säuren, 6,51 bezw. 13,1 g Ameisensäure, und 14,52 bezw. 29,0 g unzersetzte Substanz (CONRAD und GUTHZEIT, B. 19, 2575). In

Gegenwart von Harnstoff bilden sich stickstoffhaltige Humussubstanzen, welche vielleicht mit den Farbstoffen des normalen und diabetischen Harnes identisch sind (UDRÁNSZKY, H. 11, 537; 12, 33). Ob bei Luftabschluss Humusstoffe anderer Natur entstehen als bei Luftzutritt, ist nicht mit genügender Sicherheit festgestellt, ebenso auch nicht, ob Lävulinsäure in anderem Mengenverhältnisse auftritt; viel Lävulinsäure wird, wie aus den oben angeführten Zahlen hervorgeht, überhaupt nicht gebildet, und nach TOLLENS und WEHMER (A. 243, 314; N. Z. 20, 81) sind zum sicheren Nachweise lävulinsauren Silbers mindestens 5 g Glykose nöthig.

Durch Einleiten trockenen Salzsäuregases in eine eiskalte alkoholische Traubenzuckerlösung erhielt GAUTIER (Bl. II, 22, 145; B. 7, 1549) die sogen. Diglykose, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (s. diese), durch Condensation mittelst 4 Thln. concentrirter Salzsäure bei 10 bis 45°, FISCHER (B. 23, 3687; Z. 41, 210) Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (s. diese). GRIMAUX und LEFÈVRE (C. r. 103, 146; Z. 36, 877) arbeiteten bei höherer Temperatur, indem sie eine Lösung von 1 Thl. Glykose in 8 Thln. concentrirter Salzsäure am Wasserbade in der Luftleere destillirten, den in 1 Thl. Wasser gelösten Syrup mit Alkohol von 90 Proc. fällten, und ihn, nach fünf- bis sechsmaliger Wiederholung dieser Operation, im luftleeren Raume concentrirten; es entstand so eine weisse, sehr hygroskopische, dextrinähnliche Masse $C_{18}H_{32}O_{16}$ (vielleicht $3\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$), welche die Drehung $\alpha_D = +97{,}48^0$ besass, etwa ein Viertel so stark wie Traubenzucker reducirte, und durch verdünnte Säuren, nicht aber durch Diastase, allmählich in Glykose verwandelt wurde. Vielleicht ist sie mit der dextrinartigen Substanz identisch, die beim Erwärmen sehr concentrirter Glykoselösung mit etwas Salzsäure gebildet wird (WOHL, B. 23, 2097).

Phosphorsäure. In Phosphorsäure löst sich Glykose ohne Schwärzung auf; beim Kochen erhält man keine Lävulinsäure (WEHMER, B. 20, 2616).

Salpetersäure. Bei der Oxydation von Glykose mit Salpetersäure entsteht, neben Oxalsäure und Rechtsweinsäure (KILIANI, A. 206, 175), hauptsächlich Rechts-Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$, welche schon von SCHEELE, sowie von BERGMAN (A. ch. I, 14, 79) beobachtet, aber erst von GUÉRIN-VARRY (A. 8, 24), TROMMSDORFF (A. 8, 36), ERDMANN (A. 21, 1), THAULOW (A. 27, 113), HEINTZ (P. 61, 315; 105, 235; 111, 165), und LIEBIG (A. 113, 4) näher untersucht wurde. Zuckersäure bildet sich auch bei der Oxy-

dation von d-Glykonsäure mit Salpetersäure, tritt bei der Oxydation der Glykose mit Brom oder Chlor als Nebenproduct auf (HERZFELD, N. Z. 9, 183), und kann als ein, für das Vorhandensein von d-Glykose oder Glykose-liefernden Gruppen charakteristisches Derivat angesehen werden (TOLLENS und GANS, B. 21, 2149; SOHST und TOLLENS, A. 245, 1); doch ist hierzu einschränkend zu bemerken, dass auch die, bisher allerdings nur synthetisch erhaltene d-Gulose (s. diese), zu d-Zuckersäure oxydirt werden kann (FISCHER und PILOTY, B. 24, 521).

Zur Darstellung der Zuckersäure ging man früher, nach einer Vorschrift HEINTZ'S, meist vom Rohrzucker aus, TOLLENS und SOHST (Chz. 11, 99 und 1178; Centr. 87, 1343), sowie SOHST (A. 245, 2; N. Z. 20, 74) zeigten aber, dass die Stärke ein weit geeigneteres Rohmaterial ist, da sie keine Veranlassung zur Entstehung von Nebenproducten giebt. Man dampft den Brei von 1 Thl. Stärke und 1 Thl. Wasser mit 5 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 in einer flachen Schale am Wasserbade, zuletzt bei 60 bis 70°, zum Syrup ab, verdünnt mit einem gleichen Volum Wasser, sättigt heiss mit trockenem Kaliumcarbonat, und säuert stark mit Essigsäure an; der alsbald entstehende Niederschlag von saurem, zuckersaurem Kalium wird wiederholt abgesaugt und abgepresst, auf porösen Thonplatten von der Mutterlauge befreit und einige Male aus Wasser, unter Zusatz von reiner Knochenkohle, umkrystallisirt. Nach BEILEY (N. 43, 110) erhält man das Salz rasch und recht rein, wenn man die eine Hälfte des Oxydationsgemisches mit concentrirter Kalilauge neutralisirt, und, sobald Trübung eintritt, die andere Hälfte zusetzt. Das saure Kaliumsalz löst man in Antheilen von etwa 15 g in Wasser nebst etwas Ammoniak, verjagt den Ueberschuss des letzteren, kühlt ab, und trägt die Flüssigkeit in eine kalte Silbernitrat-Lösung ein; den Niederschlag, der bei längerem Umrühren körnig wird, wäscht man völlig aus, suspendirt ihn in kaltem Wasser, zersetzt ihn genau mit Salzsäure, und concentrirt das Filtrat. Aus dem farblosen dicken Syrup bilden sich bald Krystalle, die aber nicht, wie ihre ersten Beobachter, GUÉRIN-VARRY und ERDMANN, annahmen, Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$ oder $COOH.(CHOH)_4.COOH$ sind, sondern deren Lakton $C_6H_8O_7$, und zwar vermuthlich



$$COOH.CHOH.CH.(CHOH)_2.C{=}O,$$

also die $\gamma$-Laktonsäure, darstellen.

Das Lakton $C_6H_8O_7$ bildet feine, dünne, dreieckige oder trapezförmige, nicht zerfliessliche Blättchen vom Schmelzp. 130°, die sich in Wasser leicht auflösen; beim Stehen dieser Lösung geht ein Theil des Laktons in die Säure selbst über, und zwischen beiden tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Die Rotation des Laktons beträgt gleich nach dem Lösen für $c = 10{,}21$ $\alpha_D = +38°$, und fällt allmählich auf $+22°$; FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt (KILIANI, B. 14, 2529), wohl aber heisse ammoniakalische Silberlösung. Trocknet man das Lakton, oder erhitzt es längere Zeit auf 100°, so wird Wasser abgespalten, und es entsteht eine braune, saure, stark reducirende Masse; bei stärkerem Erhitzen erfolgt völlige Zersetzung, und es sublimirt Brenzschleimsäure. Verbindungen der Laktonsäure sind nicht bekannt; durch Natriumamalgam wird sie, nach FISCHER und PILOTY (B. 24, 521) zu Glykuronsäure und weiterhin zu d-Gulonsäure reducirt (siehe unten).

Die freie Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich; beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhielt HEINTZ (A. 51, 185) eine spröde, leicht in Wasser und Alkohol, aber nur schwer in Aether lösliche Masse, die an der Luft sofort Wasser anzog, und sich schon bei 100° zersetzte. Wie bereits CARLET (C. r. 53, 343) wahrnahm, ist die Zuckersäure rechtsdrehend, und zwar hat man nach HERZFELD (N. Z. 9, 183) für $c = 1{,}85$ $\alpha_D = +9{,}7°$, nach TOLLENS und SOHST (a. a. O.) $+8$ bis $+9°$; nach längerem Stehen beträgt die Rotation aber $\alpha_D = +22{,}5°$, es wird also, gleichgültig ob man vom Lakton oder der Säure ausgeht, die nämliche, dem entstehenden Gleichgewichtszustande entsprechende Enddrehung erhalten. Das elektrische Leitungsvermögen untersuchte OSTWALD (J. pr. II, 32, 342). FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt, wohl aber ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Durch Natriumamalgam wird die Zuckersäure nicht reducirt (WACHTEL, Ö. 6, 336), beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 140 bis 150° entsteht, neben tieferen Zersetzungsproducten, etwas Adipinsäure, $COOH.(CH_2)_4.COOH$ (DE LA MOTTE, B. 12, 1572). Beim Destilliren mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhält man Ameisensäure, bei der Oxydation mit viel concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,245) nach THOMPSON und LIEBIG (A. 113, 1) Oxalsäure, Traubensäure (?), und Rechtsweinsäure, nach SIEWERT auch Blausäure und Kassonsäure (?), und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Rechts-

weinsäure, und zwar nur diese (FISCHER und CROSSLEY, B. 27, 394); die Kalischmelze liefert Oxalsäure und Essigsäure.

Als zweibasische Säure giebt die Zuckersäure zwei Reihen von Salzen; die sauren sind meist leicht krystallisirbar. Die Verbindungen $C_6H_9NaO_2$ und $C_6H_8Na_2O_8$ sind beide sehr löslich, und krystallisiren nur schwierig; $C_6H_9(NH_4)O_8$ bildet doppelbrechende monokline Säulchen, die sich bei 15° in 81 Thln., bei 100° in 4,1 Thln. Wasser lösen, und zeigt Rechtsdrehung, für $c = 2{,}03$ $\alpha_D = +5{,}84°$; $C_6H_8(NH_4)_2O_8$ ist gummös, und zerfällt bei der trockenen Destillation glatt in Wasser, Kohlensäure, Ammoniak, und Pyrrol $C_4H_5N$ (BELL und LAPPER, B. 10, 1962). das indessen, nach BENDER's Ansicht, sich erst durch Einwirkung des Ammoniaks auf das primär abgespaltene Furfuran $C_4H_4O$ bildet, indem $\begin{array}{l}CH{=}CH\\ \,|\\ CH{=}CH\end{array}\!\!>O$ in $\begin{array}{l}CH{=}CH\\ \,|\\ CH{=}CH\end{array}\!\!>NH$ übergeht. In ähnlicher Weise ergiebt das homologe Aethylaminsalz Aethylpyrrol $C_4H_4(C_2H_5)N$, das Anilinsalz Phenylpyrrol $C_4H_4(C_6H_5)N$ und Tetroldianil $C_{16}H_{14}N_2$, und das p-Toluidinsalz Tetrolditolyl $C_{18}H_{18}N_2$ (ALTMANN, B. 14, 933). Wie CISZKIEWICZ 1879 beobachtete, wird das zuckersaure Ammonium in verdünnter Lösung, bei 35 bis 40° C., durch einen nicht näher bekannten Spaltpilz in eine Art Gährung versetzt, als deren Producte Kohlensäure. Ammoniumcarbonat, Buttersäure, und Pyrrol auftreten.

Die Verbindung $C_6H_8K_2O_8$ ist leicht löslich, jedoch krystallisirt; aus der Lösung fällt schon Essigsäure das saure Kaliumsalz $C_6H_9KO_8$, welches rhombische glänzende Nadeln bildet, sich bei 7° C. erst in 90 Thln., bei höherer Temperatur aber in viel weniger Wasser löst, stark sauer reagirt, und vollkommen getrocknet luftbeständig und haltbar ist. Löst man 0,5 g desselben in 10 ccm Wasser, und erhitzt mit sieben Tropfen Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 etwa fünf Minuten bis fast zum Sieden, so zeigt die erkaltete Lösung im 200 mm-Rohre eine Drehung von + 3° (FISCHER, B. 23, 2621), Bei langsamem Erhitzen dieses Salzes mit 6 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 85°, erhält man Chlormukonsäure $C_4H_4Cl_2O_4$, die mit nascirendem Wasserstoff Hydromukonsäure $C_6H_8O_4$ und Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ giebt (LIÈS-BODART, A. 100, 325; DE LA MOTTE, B. 12, 1572; BELL, B. 12, 1771). Erhitzt man 5 g des Salzes mit 15 g concentrirter Salzsäure drei Stunden auf 150°, so entstehen etwa 33 Proc. Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$, d. i. Furfuran-Dicarbonsäure $C_4H_2O(COOH)_2$,

ferner Kohlensäure, Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$, d. i. Furfuran-Monocarbonsäure $C_4H_3O.COOH$, und etwas Diphenylenoxyd $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!O$ (SOHST und TOLLENS, a. a. O.; SCHRÖTTER, M. 9, 442).

Ein krystallisirtes Natrium-Ammonium-Salz $C_6H_8Na(NH_4)O_8$ untersuchte SOHST, und fand, dass es sich nicht, nach Analogie des weinsauren Doppelsalzes, in optische Isomere zerlegen lässt. — Das saure Calciumsalz ist leicht löslich, das neutrale, $C_6H_8CaO_8 + H_2O$, krystallinisch, und frisch gefällt in Essigsäure löslich; $(C_6H_9O_8)_2.Ba + H_2O$ ist nach HERZFELD krystallisirt, in Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslich; $C_6H_8BaO_8 + 3H_2O$ entsteht durch Versetzen einer Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum und Ammoniak, und geht beim Kochen mit Wasser in die wasserfreie Form $C_6H_8BaO_8$ über, die sich in schwer löslichen sandigen Krystallen abscheidet; $(C_6H_9O_8)_2.Sr + 1^1/_2 H_2O$ und $C_6H_8SrO_8 + 3H_2O$ verhalten sich ähnlich; $C_6H_8MgO_8 + 3H_2O$ bildet mikroskopische, in kaltem Wasser fast unlösliche Prismen. Das Silbersalz $C_6H_8Ag_2O_8$ erhält man, beim Eingiessen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung des sauren Kaliumsalzes in kalte Silbernitratlösung, als milchigen Niederschlag, der beim Umrühren pulverig wird, aus weissen mikroskopischen Nadeln besteht, im Lichte zersetzlich ist, und als charakteristisches Salz zum Nachweise der Zuckersäure dienen kann (TOLLENS und GANS, B. 21, 2149). Das leicht lösliche neutrale Kupfer-, und das fast unlösliche Quecksilbersalz sind nicht näher untersucht; $C_6H_8CdO_8$ ist krystallinisch, und giebt eine Doppelverbindung mit dem Kaliumsalze (BALTZER, A. 149, 241); $C_6H_8ZnO_8$, welches je nach den Umständen wasserfrei oder mit $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser erhalten wird, ist ebenfalls krystallinisch und unlöslich, $C_6H_4Bi_2O_8 + 2H_2O$ bildet schwere Flocken von anscheinend nicht ganz constanter Zusammensetzung, und das Nämliche gilt von den Chrom- und Eisensalzen, aus deren Lösungen leicht basische Salze ausfallen. Das neutrale Bleisalz $C_6H_8PbO_8$, welches auch ein Doppelsalz mit Chlorblei $C_6H_8PbO_8 + PbCl_2$ giebt, scheidet sich beim Vermischen essigsaurer Lösungen von sauren zuckersauren Alkalisalzen und Bleizucker aus; beim Kochen desselben mit Bleiessig, oder beim Fällen neutraler Alkalisalz-Lösungen mit Bleiessig, scheint hauptsächlich das basische Salz $C_6H_4Pb_3O_8$ zu entstehen. Ein complexes Salz, das Blei und Kalium enthält, bildet sich beim Kochen neutralen zuckersauren Kaliums mit

Bleioxyd, wobei je 2 Mol. des letzteren auf 1 Mol. des ersteren in Lösung gehen (KAHLENBERG und HILLYER, Am. 16, 94). Dem Brechweinstein analoge Verbindungen von Antimonoxyd und zuckersaurem Kalium oder Ammonium stellte KLEIN dar (Bl. II, 41, 20), und giebt als Zusammensetzung

$$COOH.(CHOH)_3.C\begin{smallmatrix}\diagup Sb=O \\ \diagdown H\end{smallmatrix}.COOK$$

an; ähnlich wie die Weinsäure verbindet sich auch die Zuckersäure mit Boraten (KLEIN, C. r. 96, 1802).

Mit Phenylhydrazin erwärmt, scheidet die Zuckersäure schon bei 100° ein Doppel-Hydrazid $(CHOH)_4(CO.N_2H_2.C_6H_5)_2$ ab, das gelbweisse Krystalle vom Schmelzp. 210° bildet, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in alkoholischem Kali löslich ist, und mit Eisenchlorid und Schwefelsäure die charakteristische rothe Färbung entwickelt (MAQUENNE, Bl. III, 48, 719; FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728).

Leitet man in eine absolut alkoholische Lösung von zuckersaurem Kalk Chlorwasserstoff ein, so erhält man die krystallisirbare Doppelverbindung $2C_6H_8(C_2H_5)_2O_8 + CaCl_2$, die durch heisses Wasser in Alkohol, Chlorcalcium, und Zuckersäure zerlegt wird; löst man sie aber in wenig kaltem Wasser, fällt mit Natriumsulfat und Alkohol, und zieht mit Aetheralkohol aus, so verbleibt der freie Zuckersäure-Diäthyläther, $C_6H_8(C_2H_5)_2O_8$, als bittere, leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether lösliche Krystallmasse (HEINTZ, P. 106, 97). Durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung desselben entsteht Saccharamid $C_6H_8(NH_2)_2O_6$, das Amid der Zuckersäure, welches aus kaltem Wasser in Blättern krystallisirt, in Alkohol und Aether unlöslich ist, und durch heisses Wasser in zuckersaures Ammonium verwandelt wird. Behandelt man die Chlorcalcium-Verbindung des Aethers mit Chloracetyl, so erhält man in der Kälte ein Tetracetat desselben, $C_4H_4O_4(C_2H_3O)_4.(COO.C_2H_5)_2$, in monoklinen Tafeln vom Schmelzp. 61°, die sich leicht in heissem Alkohol, nicht in Wasser lösen (BALTZER, A. 149, 241); beim Erwärmen jedoch wird er in das Anhydrid einer Diacetylzuckersäure $C_{10}H_{10}O_8$, vermuthlich

$$\overset{\frown O \frown}{CO.CH}.C\begin{smallmatrix}\diagup H \\ \diagdown C_2H_3O_2\end{smallmatrix}.C\begin{smallmatrix}\diagup H \\ \diagdown C_2H_3O_2\end{smallmatrix}.\overset{\frown O \frown}{CH.CO},$$

übergeführt. Diesen Körper erhielt KILIANI (B. 22, 525) auch durch Versetzen einer Mischung des trockenen Zuckersäurelaktons mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, und MAQUENNE (Bl. III, 48, 719) durch Kochen von Zuckersäure mit Acetylchlorid und Chlorzink, oder durch Fällen einer, vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure versetzten Mischung von saurem zuckersaurem Kalium und Essigsäureanhydrid, mit Wasser; er krystallisirt in dünnen, weissen rhombischen Tafeln oder Nadeln vom Schmelzp. 188°, ist bei 188° schon etwas flüchtig, löst sich nicht in Wasser und kaltem Alkohol, wohl aber in heissem Alkohol und Aether, und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Essigsäure und Zuckersäure.

Mit der Zuckersäure isomer sind die Links-Zuckersäure, die Schleimsäure, die Alloschleimsäure, die Taloschleimsäuren, die Mannozuckersäuren, u. s. f. (s. diese), sowie die Parazuckersäure, die nach HABERMANN (Centr. 80, 253) bei der Spaltung des Glykosides Glycyrrhizin mittelst Schwefelsäure entsteht. Die getrocknete freie Säure ist spröde und sehr zerfliesslich, löst sich in Wasser und Alkohol, zersetzt sich bei 100°, reducirt Kupferlösung; und giebt mit Kalium, Calcium, Baryum, Cadmium, und Zink, amorphe, in Wasser unlösliche Salze; sie muss durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure dargestellt werden, da Schwefelwasserstoff das Bleisalz unter Bräunung zersetzt. Eine Säure $C_6H_{10}O_8$ gewann auch PRIBYTEK (Centr. 81, 613) durch Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure; sie ist syrupös und unlöslich in Aether, bildet ein in heissem Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Kalksalz, und amorphe, Silber-, Zink-, Cadmium- und Blei-Salze, die sich in Wasser nur wenig auflösen.

Eine Aldehydsäure $COH.(CHOH)_4.COOH$, deren Natur und intermediäre Stellung zwischen d-Glykonsäure und d-Zuckersäure bereits BAEYER (A. 155, 257) richtig erkannte, ist die Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$. Wie schon erwähnt, gewannen FISCHER und PILOTY (B. 24, 521) sie durch Reduction des Zuckersäurelaktons (20 g) mit Natriumamalgam (250 g von 2,5 Proc.) in saurer Lösung, doch ist diese, in synthetischer Hinsicht sehr wichtige Reaction, der schwierigen Reinigung und kleinen Ausbeute wegen keine vortheilhafte Darstellungsweise. Geringe Mengen Glykuronsäure sollen auch bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure auftreten (DAFERT, Z. 34, 574), sowie beim längeren Stehen des Oxydationsgemisches von Glykose, rothem Quecksilberoxyd

und Barythydrat (HERZFELD, Z. 37, 337); doch bedürfen diese Punkte noch weiterer Untersuchung, umsomehr, als in früherer Zeit das Reductionsvermögen des Zuckersäurelaktones noch nicht bekannt war, also Spuren derselben leicht für Glykuronsäure angesehen werden konnten. Das beste Rohmaterial behufs Darstellung von Glykuronsäure ist das sogenannte Jaune indien oder Piuri, ein Farbstoff, der in Indien durch Erhitzen des Harnes mit Mangoblättern gefütterter Kühe erhalten wird, und hauptsächlich aus dem Magnesiumsalze der Euxanthinsäure $C_{19}H_{18}O_{11}$ besteht (GRAEBE, A. 254, 264); beim Kochen mit zweiprocentiger Schwefelsäure zerfällt diese bei 140° in Euxanthon $C_{13}H_8O_4$ und Glykuronsäure-Anhydrid $C_6H_8O_6$, und die nämliche Zersetzung findet noch rascher und glatter beim Erhitzen mit 10 bis 20 Thln. Wasser im PAPIN'schen Topfe auf 120 bis 125° statt (THIERFELDER, H. 11, 388).

Dieses Vorkommen der Glykuronsäure in einem Ausscheidungsproducte des thierischen Organismus steht keineswegs vereinzelt da, die Ueberführung unverwerthbarer oder schädlicher Stoffe in eine indifferente, leicht aus dem Körper entfernbare Form, ist vielmehr eine wichtige allgemeine Function der Glykuronsäure (SUNDWIK, B. 19, R. 762; BRIEGER, Centr. 89 b., 723); es verhalten sich jedoch hierbei weder alle Thiere gegenüber dem nämlichen Stoffe, noch auch die nämlichen Thiere gegenüber verschiedenen Stoffen gleich, so dass die Frage, ob eine bestimmte Substanz überhaupt, und in welcher Menge sie als gepaarte Glykuronsäure zur Ausscheidung gelangt, in jedem einzelnen Falle durch den Versuch entschieden werden muss. Auf welche Weise hierbei die Glykuronsäure im Organismus entsteht, ist noch ungewiss: THIERFELDER betrachtet sie auf Grund von Versuchen an glykogenfreien (?) Hungerthieren, deren Richtigkeit indessen NEBELTHAU (Biol. 28, 130) anzweifelt, als einen Abkömmling der Albumine (H. 10, 163), HAMMARSTEN als einen solchen der Proteïde und Mucine, SUNDWIK (a. a. O.) nimmt an, dass sich zunächst stets Verbindungen mit Glykose bilden, deren Glykosegruppe erst weiterhin zur Glykuronsäuregruppe oxydirt werde, und FISCHER und PILOTY (B. 24, 521) begründen diese Anschauungsweise näher. Was nun die Substanzen anbelangt, welche, in den Organismus eingeführt, als Glykuronsäure-Derivate durch den Harn wieder entfernt werden, so gehören diese fast sämmtlichen Gruppen organischer Verbindungen an, wobei jedoch von den Alkoholen nur die tertiären, nicht die primären und secundären in Betracht

kommen (THIERFELDER und MERING, H. 9, 517). Ueber folgende Stoffe sind Versuche angestellt worden: Trichloräthylalkohol, Trichlorbutylalkohol, Trimethylcarbinol, Dimethyläthylcarbinol, Chloral, Butylchloral (MERING, H. 6, 483; KÜLZ, Pf. 33, 221; THIERFELDER und MERING H. 9, 514); Trichlormethylalkohol, Chloroform (KAST, Centr. 88, 758); Dichloraceton, Acetylaceton, Acetophenon, Pinakon (SUNDWIK, B. 19, R. 762); Benzol, Chlor-, Brom- und Jod-Benzol, Dichlorbenzol, Toluol, Xylol, Naphtalin (SUNDWIK, a. a. O.; KÖNIG, H. 16, 525); Nitrobenzol, Nitrotoluol (JAFFÉ, H. 2, 47); Anilin, Azobenzol, Hydrazobenzol (KÜLZ, Pf. 30, 484); Phenol, Phenetol, Anisol, Chlorphenol, o- und p-Nitrophenol, o-Amidophenol, Kresol, Cumol (KÜLZ, Biol. 27, 247; KOSSEL, H. 4, 296; LEHMANN, H. 13, 181; KÜLZ, Pf. 30, 484; GRESSLY und NENCKI, M. 11, 259); Resorcin, Hydrochinon (KÜLZ, Biol. 27, 247); Thymol, Dichlorthymol (KÜLZ, a. a. O.; BLUM, H. 16, 214); α- und β-Naphtol (NENCKI und LESNITZ, B. 19, 1534); Acet-Anilid und -Toluid (JAFFÉ und HILBERT, H. 12, 295; MÖRNER, 13, 12); Resacetophenon, Gallacetophenon, und Paroxypropiophenon (NENCKI, B. 27, 2732); o-Nitrophenylpropiolsäure (HOPPE-SEYLER, H. 7, 178); Euxanthin (KOSTANECKI, B. 19, 2918; KÜLZ, Biol. 33, 475); Terpentinöl, Campher, Borneol, Menthol (KÜLZ, Biol. 27, 247; SCHMIEDEBERG und MEYER, H. 3, 422; PELLACANI, A. f. Path. 17, 369); Indol, Skatol (MESTER und KÜLZ, Pf. 30, 484); Morphin (ALLEN, Centr. 94 b., 628). Nach FLÜCKIGER (H. 9, 323) sind stickstoffhaltige Glykuronsäure-Derivate ein Hauptbestandtheil der reducirenden Stoffe des normalen menschlichen Harnes; GÜNTHER, CHALMOT und TOLLENS (B. 25, 2659) fanden aber in normalen Harnen höchstens 0,02 bis 0,025 Proc. derselben, und JOLLES in 594 von 600 untersuchten Harnen keine nachweisbaren Spuren (Chz. 14, R. 263). Bemerkenswerth ist es, das schwere operative Eingriffe in die Leberfunction, die binnen 24 bis 48 Stunden den Tod herbeiführen, der Ausscheidung von Glykuronsäure und Glykuronsäure-Derivaten keinerlei Eintrag thun (PICK, Centr. 94 b., 55).

Glykuronsäure entsteht nach SCHMIEDEBERG (Centr. 91 b., 124) auch beim Kochen der Chondrosinsäure $C_{18}H_{21}NO_{11}$, eines Derivates der Knorpelsubstanz, mit Barythydrat, und zwar neben Trioxyglutarsäure, Trioxyadipinsäure(?), und Chondronsäure $C_4H_8O_6$, welche letztere eine niedrige Homologe der Glykonsäure sein soll, vermuthlich aber mit Trioxybuttersäure $C_3H_4(OH)_3(COOH)$ identisch ist.

Das Glykuronsäure-Lakton, $C_6H_8O_6$, bildet wasserhelle, dicke, harte Tafeln des monoklinen Systemes, die das Axenverhältniss $a:b:c = 1{,}289:1:1{,}223$, $\beta = 88^0 25'$ zeigen (GRÜNLING, Kryst. 7, 586), bei 167 bis 170⁰ sintern, und bei 175 bis 178⁰ unter Zersetzung schmelzen; es schmeckt nach SPIEGEL (B. 15, 1964) angenehm süss, nach THIERFELDER (H. 11, 388) bittersüss, ist in Alkohol unlöslich, jedoch nicht direct durch denselben fällbar, und giebt mit Wasser leicht eine neutrale und beständige Lösung, die aber beim Concentriren am Wasserbade sauer wird, indem ein Theil des Laktones in die freie Säure übergeht. Das Drehungsvermögen beträgt nach KÜLZ (Biol. 23, 475) $\alpha_D = +19{,}4^0$, nach FISCHER u. PILOTY (B. 24, 521) $\alpha_D^{20} = +19{,}1^0$, und nach THIERFELDER (a. a. O.) in 8- bis 14 procentiger Lösung bei 18⁰ C. $\alpha_D = +19{,}25^0$; mit wachsender Verdünnung und zunehmender Temperatur steigt es bis $+21{,}27^0$ an. Die wässerige Lösung reducirt Kupfer-, Silber-, Wismuth-Salze, Indigo, u. s. f., ebenso stark wie Glykoselösung. Durch Brom wird sie zu Zuckersäure oxydirt (THIERFELDER, B. 19, 3148), durch Salpetersäure zu Kohlensäure, Ameisensäure, und Zuckersäure, und durch Chromsäure zu Kohlensäure, Ameisensäure und Aceton (FLÜCKIGER, H. 9, 322). Bei der Destillation mit Salzsäure liefert das Glykuronsäurelakton 45,8 bis 46,2 Proc. Furfurol, verhält sich also hierin analog den Pentaglykosen, deren charakteristische Färbungen und Absorptionsstreifen mit Phloroglucin und Orcin es auch zeigt (WHEELER und TOLLENS, A. 254, 333; GÜNTHER und TOLLENS, Z. 41, 911; B. 25, 2569); beim Kochen mit verdünnten Säuren bildet sich Humus, Ameisensäure, und eine Säure $C_6H_6O_3$, welche der Lävulinsäure gleicht, in kurzen rhombischen Säulchen vom Schmelzp. 197⁰ krystallisirt, sich in Aether und kaltem Wasser wenig, in warmem Wasser und Alkohol leicht löst, und schon in der Kälte stark reducirend wirkt (THIERFELDER, H. 11, 388; HOPPE-SEYLER, H. 13, 66). Kocht man Glykuronsäurelakton mit Kalilauge von 20 bis 25 Proc. 20 Stunden bei 120⁰, so enthält die Lösung viel Oxalsäure, Brenzcatechin, Protocatechusäure, und andere Säuren, jedoch keine Milchsäure (THIERFELDER, H. 13, 275; HOPPE-SEYLER, a. a. O.); beim Kochen mit Barythydrat entsteht auch Trioxyglutarsäure und Trioxyadipinsäure (?) (SCHMIEDEBERG, Centr. 91 b., 124). Von gewissen, im Kloakenschlamme vorkommenden Spaltpilzen wird das Lakton vergohren, wobei sich anfangs Essigsäure und Milchsäure, schliesslich aber nur Wasserstoff, Kohlensäure, und Sumpfgas entwickeln (THIERFELDER, H. 13, 275).

Die freie Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$, wie man sie durch Zerlegung ihrer Salze, z. B. des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhält, ist ein saurer, wie es scheint nicht krystallisationsfähiger Syrup, der nur bei wiederholtem längeren Kochen und Abkühlen theilweise wieder in das Lakton übergeht, und stark reducirend wirkt (SPIEGEL, B. 19, 1564; THIERFELDER, H. 11, 388; 13, 275). Durch Natriumamalgam wird sie zu d-Gulonsäure und weiterhin zu d-Gulose reducirt (siehe diese); Glykonsäure entsteht dabei nicht (FISCHER und PILOTY, B. 24, 521). Das Salz $C_6H_9KO_7$ bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Prismen, und zeigt Rechtsdrehung, $\alpha_D = +21{,}3$ bis $+21{,}8^0$; mit Anilin bildet es die Verbindung $C_{12}H_{14}KO_6N$, glänzende Flitter vom Schmelzp. 177°, die sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether lösen, linksdrehend sind ($\alpha_D = -18{,}8^0$), reducirend wirken, und in Lösung rasch zerfallen; eine analoge Verbindung mit Toluylendiamin, $C_7H_6(C_6H_9KO_6N)_2$, ist ebenfalls krystallinisch, linksdrehend, und unbeständig. Das Natriumsalz $C_6H_9NaO_7$ ist krystallisirt, rechtsdrehend, wenig löslich, und wird durch Natriumamalgam in saurer Lösung zu d-Gulonsäure reducirt, welche auf diesem Wege zuerst von THIERFELDER dargestellt wurde (H. 15, 71), während die isomere l-Gulonsäure (siehe diese) kurz vorher von FISCHER und STAHEL (B. 23, 2628) aus Xylose gewonnen worden war. Das Silber-, Kupfer-, Zink-, Cadmium- und Calcium-Salz sind amorph, die Salze $(C_6H_9O_7)_2 . Pb$ und $(C_6H_9O_7)_2 . Ba$ krystallisirt, löslich in Wasser, und unlöslich in Alkohol; Bleiessig, nicht aber Bleizucker, fällt aus der Lösung des Laktons ein amorphes unlösliches basisches Bleisalz, überschüssiges Barytwasser ein charakteristisches, feinflockiges, basisches Baryumsalz. Das Phenylhydrazid entsteht aus der Säure mittelst Phenylhydrazin, oder aus dem Kaliumsalze (1 Mol.) beim einstündigen Kochen mit salzsaurem Phenylhydrazin (2 Mol.), Natriumacetat (3 Mol.), und Wasser (20 Thln.), als hellgelber amorpher Niederschlag vom Schmelzp. 114°; es hat die (einer einheitlichen Substanz nicht gut entsprechende) Formel $C_{42}H_{48}N_{10}O_{10}$ und enthält auf 1 Mol. Glykuronsäure $2^1/_2$ Mol. Phenylhydrazin (THIERFELDER, H. 11, 388; GEYER, Centr. 90, 356; JOLLES, Chz. 14, R. 263). Eine Amidoglykuronsäure soll sich spurenweise im Harne finden (PELLACANI, A. f. Path. 17, 369). Dibenzoyl-Glykuronsäure, $C_6H_8(C_6H_5 . CO)_2O_7$, erhielt THIERFELDER durch Schütteln von Glykuronsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge; sie bildet mikroskopische Kügelchen vom Schmelzp.

107°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich, und wirkt reducirend. Der neutrale Schwefelsäureäther der Glykuronsäure, $(C_6H_9O_7)_2 . SO_2$, welchen ERDMANN bei der Behandlung von Euxanthinsäure mit concentrirter Schwefelsäure entdeckte, und unter dem Namen Hamathionsäure beschrieb (J. pr. I, 33, 90; 37, 385), ist syrupös, und zerfällt leicht in Schwefelsäure und Glykuronsäure.

Von den weiter oben erwähnten, aus dem Harne nach Genuss verschiedener Stoffe abgeschiedenen Glykuronsäure-Verbindungen, auf deren Beschreibung hier nicht weiter eingegangen werden kann, sind nur einige näher untersucht und analysirt, z. B. die Trichloräthylglykuronsäure oder Urochloralsäure $C_8H_{11}Cl_3O_7$, die Trichlorbutylglykuronsäure oder Urobutylchloralsäure $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$, die Trimethylcarbinol- und Dimethyläthylcarbinol-Glykuronsäuren $C_{10}H_{18}O_7$ und $C_{11}H_{20}O_7$, die Nitrobenzol- und Nitrotoluol-Glykuronsäuren $C_{12}H_{13}NO_9$ und $C_{13}H_{15}NO_9$, die Phenolglykuronsäure $C_{12}H_{14}O_7$, die Phenetolglykuronsäure oder Chinäthonsäure $C_{14}H_8O_9$, die Thymol- und Dichlorthymol-Glykuronsäuren $C_{16}H_{24}O_8$ und $C_{16}H_{22}Cl_2O_8$, die α- und β-Naphtolglykuronsäuren $C_{16}H_{16}O_7$, die Euxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{10}$, die Campherglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ u. s. f. Alle diese Verbindungen sind linksdrehend (THIERFELDER, H. 11, 388), und die meisten derselben wirken nicht reducirend, scheinen also die Aldehydgruppe der Glykuronsäure nicht unverändert zu enthalten; die Menge der Glykuronsäure lässt sich durch Ermittelung des, nach dem TOLLENS'schen Destillationsverfahren mit Salzsäure abgespaltenen Furfurols bestimmen (B. 25, 2569): die Glykuronsäure zerfällt dabei gemäss der Gleichung $C_6H_8O_6 = CO_2 + H_2O + C_5H_4O_2$, und zwar liefern 100 Thle. des Anhydrides im Mittel 15,23 Proc. Furfurol (MANN und TOLLENS, Z. 44, 435).

Elektricität. Reine Traubenzuckerlösung leitet den elektrischen Strom nicht (FERMI, Chz. 15, R. 286; ARRHENIUS, Z. Ph. 9, 487).

Bei der Elektrolyse einer mit Schwefelsäure angesäuerten Glykoselösung erhielt RENARD (A. ch. V, 17, 289) Ameisensäure, Zuckersäure, und Trioxymethylen (polymerisirten Methylaldehyd).

Leitet man einen kräftigen elektrischen Strom durch eine Glykoselösung, so tritt völliger Zerfall ein; BROWN (N. 25, 249; Z. 23, 54) fand als gasförmige Zersetzungsproducte: Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, und Kohlensäure, während Aldehyd, Ameisensäure, und Essigsäure gelöst blieben; er schliesst hieraus,

es sei als primäres Product Alkohol entstanden. Diese Vermuthung wird durch einen Versuch BERTHELOT's bestätigt (C. r. 87, 949), welcher aus einer wässerigen Glykoselösung wirklich etwas Alkohol erhielt, als er den Strom von acht BUNSEN'schen Elementen mittelst eines Commutators, der 12- bis 15mal in der Secunde wirkte, so regulirte, dass der gleichzeitig entstehende Wasserstoff und Sauerstoff sich gerade wieder zu Wasser verbanden, also Hydro- und Oxygenation sich gegenseitig aufhoben. Nach DRECHSEL (J. pr. II, 20, 378) ist jedoch dieses Versuchsergebniss zweifelhaft, und das Auftreten von Alkohol nicht mit Sicherheit bewiesen.

GLADSTONE und TRIBE (N. 47, 277) liessen ihr Kupfer-Zink-Paar auf fünfprocentige Traubenzuckerlösung einwirken, erhielten aber erst bei 100° etwas Kohlensäure, und eine geringe Menge einer Substanz, welche die Jodoformreaction gab und bei der Oxydation Essigsäure lieferte, also Alkohol gewesen sein kann; ein zuverlässiger Schluss lässt sich aber auch aus diesem Versuche nicht ziehen.

Nach MAUMENÉ entsteht bei der Elektrolyse von Glykose Milchsäure und aus dieser Alkohol; auf einen nahen Zusammenhang beider Substanzen hat schon HANRIOT aufmerksam gemacht (C. r. 101, 1156), welcher, durch trockene Destillation von 1 Thl. milchsaurem Kalk mit 2 Thln. Aetzkalk, 25 Proc. jener Alkoholmenge erhielt, die die Gleichung $C_3H_6O_3 = CO_2 + C_2H_6O$ vorauszusehen gestattet.

### 5. Gährung.

Alkoholische Gährung. Traubenzuckerlösungen können in Gährungen, als deren mehr oder weniger wesentliches Product Aethylalkohol auftritt, durch eine ganze Anzahl verschiedener Pilze versetzt werden, die theils zu den Ascomyceten, und zwar entweder zu den Sprosspilzen oder den Exoasceen, theils zu den Schimmelpilzen, theils endlich zu den Spaltpilzen gehören; die wichtigsten sind die Sprosspilze, und unter ihnen wieder die Saccharomyceten oder eigentlichen Hefenpilze.

Nach HANSEN (Centr. 88, 1208 u. 1390), welcher die älteren Definitionen von ENGEL und REESS (Annalen f. Oenologie 2, 145) als unzureichend erwies, sind die Saccharomyceten Sprosspilze (Ascomyceten aus der Gruppe der Gymnoasceen), die in der Regel ohne Mycel auftreten und endogene Sporen bilden. Ihre einzelnen Arten sind hauptsächlich charakterisirt: 1) durch die

Temperaturgrenzen, innerhalb derer die Sporenbildung vor sich geht, wobei jedoch Alter und Zustand der Zellen, Beschaffenheit der Nährlösung, und andere Umstände von Einfluss sind; 2) durch die anatomische Structur der Sporen; 3) durch die Hautbildung, und das mikroskopische Aussehen der bei den nämlichen Temperaturen entstehenden Häute (HANSEN, a. a. O.; JÖRGENSEN, Centr. 87, 534; VUYLSTECKE, Centr. 89, 259 und 592). Obwohl nun sämmtliche Saccharomyces-Arten, verschiedenen äusseren Verhältnissen (z. B. betreff Temperatur, Luftzutritt, u. s. f.) andauernd ausgesetzt, in hohem Grade variiren, so kehren sie doch, unter den ursprünglichen Verhältnissen cultivirt, leicht wieder in den früheren Zustand zurück, und sind daher als constant aufzufassen (HANSEN, Centr. 88, 1319; 90, 910; 91 b., 28; HANSEN u. LINDNER. Chz. 14, 791; WORTMANN, L. J. 23, 535). Insbesondere erklärt sie HANSEN auch für echte selbstständige Arten, und nicht für blosse Entwickelungsformen höher stehender Pilze (Centr. 91 b., 28). Dass nämlich die Hefen nur Sprossenformen anderer, noch nicht sicher ermittelter Pilze (nach ADERHOLD, L. J. 23, 584, gewisser Fadenpilze) seien, hatte bereits BREFELD behauptet (Centr. 84, 378), während ZOPF es unentschieden liess, ob sie etwa zurückgebildete Formen höherer Schlauchpilze vorstellten, und MÖLLER (Chz. 17, R. 93) sie als eigenes Genus zu streichen, und den Ustilagineen anzureihen vorschlug (Centr. 93, 43); nach HANSEN (Centr. 93, 481) ist dies vorerst unbedingt unzulässig, und Beobachtungen von JANSSEN (Chz. 17, R. 200), sowie spätere Arbeiten von MÖLLER selbst (Chz. 17, R. 310), dienen seinem Standpunkte zur Stütze.

Während sich die Saccharomyceten gegen Rohrzucker und Maltose verschieden verhalten (siehe bei diesen Zuckerarten), vergähren sie, soweit sie genauer untersucht sind, und überhaupt Gährung erregen, den Traubenzucker sämmtlich. Hierher gehören zunächst die sechs Hauptarten HANSEN's: Saccharomyces cerevisiae aus Brauerei-Oberhefe, S. Pastorianus I, II, III aus Gährkellern und Brauereiräumen, S. Ellipsoïdeus I von den Schalen reifer Trauben, und S. Ellipsoïdeus II aus dem Bier; nach BAU (Chz. 18, R. 316) umfasst übrigens vermuthlich jede dieser Arten wieder eine Anzahl verschiedener Gruppen, S. cerevisiae z. B. vier, mit zehnerlei Unterarten, die jedoch noch nicht genügend scharf charakterisirt erscheinen.

Ferner reihen sich an: S. anomalus aus Brauereihefe (HANSEN), S. Ludwigii aus dem Schleimflusse der Eichen, S. Marxianus von Traubenschalen, S. exiguus aus Bäcker-Presshefe (REESS),

S. Jörgensii aus Bier (LASCHÉ, Centr. 92, 859), S. productivus (FISCHER u. THIERFELDER, B. 27, 2031), S. Vordermannii (WENT und PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 1043), S. pyriformis aus Gingerbier (WARD, Centr. 92 b., 296), S. Ilicis und S. Aquifolii von den Früchten des Ilex aquifolium (SCHJERNING), und gewisse Varietäten von S. Ellipsoïdeus (CUBONI u. PIZZIGONI, Centr. 94, 246). Weniger bekannt sind noch: S. conglomeratus von Weintrauben (REESS), dessen Existenz HANSEN überhaupt anzweifelt, S. minor aus Bäckerhefe (ENGEL), — nach ARCANGELI (Centr. 88, 974) das Hauptferment der Brotgährung —, S. niger aus Kuhmilch (MARPMANN, Centr. 87, 337), die Hefe MARCANO's aus Zuckerrohrsaft, die auch Methylalkohol bilden soll (C. r. 108, 955), die chinesische Hefe (CALMETTE, Chz. 16, Ref. 336), der sogen. Schizosaccharomyces Pombe aus ostafrikanischem Hirsebier, der sich gleichzeitig durch Sporenbildung und Spaltung fortzupflanzen vermag (LINDNER, Ö. 23, 173), und der verwandte Schizosaccharomyces octosporus von der Oberfläche verdorbener Korinthen (BEYERINCK, Chz. 18, R. 205). Ueberhaupt keine alkoholische Gährung erregen S. membranaefaciens, aus dem Schleimflusse der Ulmenwurzeln (HANSEN), S. Hansenii aus Baumwollsaatmehl (ZOPF), und S. acidi lactis aus Milch (GROTENFELD), vermuthlich auch S. farinosus und S. Bailii (LINDNER, Chz. 18, R. 54).

Ueber den Verlauf der Gährung, — welche jedesmal eintritt, wenn verdünnte wässerige Glykoselösungen, unter Zugabe der nöthigen Nährstoffe, die Kalium, Natrium, Magnesium, Phosphor und Schwefel enthalten müssen, mit Hefe versetzt, und bei mittlerer Temperatur, am besten zwischen 20 und 30°, sich selbst überlassen werden, — liegen zahlreiche Untersuchungen und Beobachtungen vor, die aber nur in den wenigsten Fällen mit Reinculturen angestellt, und deshalb zumeist nur von relativem Werthe sind. Die ersten quantitativen Forschungen rühren von LAVOISIER her (Oeuvres 3, 780), der es auch bereits unternahm, eine Gährungsgleichung aufzustellen, und dabei zwar kein brauchbares Resultat erhielt, aber doch den richtigen Weg zur Erlangung eines solchen wies. Die im Wesentlichen zutreffende Gleichung für den Zerfall der Glykose, $C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O$, gab GAY-LUSSAC an (A. ch. I, 95, 311); DUBRUNFAUT erwähnte bereits, dass man auf experimentellem Wege die theoretischen Mengen Kohlensäure und Alkohol nicht zu erhalten vermöge (C. r. 42, 945), aber erst die Arbeiten PASTEUR's (A. ch. III, 58, 330) zeigten, dass die GAY-LUSSAC'sche Gleichung nicht

richtig sein könne, weil neben Kohlensäure und Alkohol noch andere Spaltungsproducte auftreten. Aus 100 Gew.-Thln. Glykose erhielt PASTEUR 48,3 Gew.-Thle. (= 60,58 Vol.-Thln.) Alkohol, 46,4 Gew.-Thle. Kohlensäure, 2,5 bis 3,6 Gew.-Thle. Glycerin, 0,4 bis 0,7 Gew.-Thle. Bernsteinsäure, und 1,3 Gew.-Thle. Fett, Cellulose und andere nicht näher bekannte Stoffe, die, wie MAYER später zeigte (L. V. 14, 1 u. 170), theilweise stickstoffhaltig sind. Für die Entstehung dieser Nebenproducte giebt PASTEUR die Gleichung

$$49\,C_6H_{12}O_6 + 30\,H_2O = 12\,C_4H_6O_4 + 72\,C_3H_8O_3 + 30\,CO_2,$$

die sich nach MONOYER einfacher ausdrücken lässt in der Form

$$4\,C_6H_{12}O_6 + 3\,H_2O = C_4H_6O_4 + 6\,C_3H_8O_3 + 2\,CO_2 + O.$$

Zahlen, die den PASTEUR'schen sehr nahe stehen, fanden später auch andere Forscher, so z. B. erhielten aus 100 Thln. Glykose: MAYER 37,42 bis 42,2 Proc., TOLLENS 41,02 bis 43,01 Proc. Kohlensäure, SIEBEN (Z. 34, 837) 47,0 Proc. Alkohol, LIPPMANN (B. 12, 1648) 45,26 Proc. Kohlensäure, und JODLBAUER (Z. 38, 344) 48,67 Proc. Alkohol, 46,54 Proc. Kohlensäure, 3,71 Proc. Bernsteinsäure und Glycerin, und 0,94 Proc. andere Stoffe. Nach ELION (Ö. 23, 401) sind aber die Kohlensäuremengen auch, je nach der Art der Hefe, merklich verschiedene, derart, dass sie sogar die Unterscheidung der Hefen-Varietäten ermöglichen. Gemäss DUBRUNFAUT's Vermuthung, die später von HOPPE-SEYLER (Pf. 12, 14) und NENCKI (J. pr. II, 17, 105) wieder aufgenommen wurde, tritt übrigens die Kohlensäure primär als Hydrat auf, und der Zerfall des Traubenzuckers erfolgt daher unter Aufnahme eines Molecüls Wasser.

Was indessen die Entstehung von Bernsteinsäure und Glycerin betrifft, so haben neuere Forschungen zu anderen als den von PASTEUR geäusserten Ansichten geführt. Bereits BOUSSINGAULT bemerkte (A. ch. V, 22, 98), dass die Menge dieser Körper keineswegs constant ist, sondern bei beschleunigter Gährung, z. B. im luftverdünnten Raume, erheblich zunimmt; auch MÜLLER-THURGAU (Chz. 10, 322), THYLMANN und HILGER (Centr. 89, 260), sowie RAU (Centr. 92 b., 155) beobachteten, dass kräftige Vegetation der Hefe, bei reichlicher Ernährung derselben, den Glyceringehalt anwachsen, langsame Gährung, bei Mangel an Nährlösung, grosser Verdünnung, oder zu tiefer Temperatur, ihn sinken lässt. Nach UDRÁNSZKY (H. 13, 539) ist dies so zu erklären, dass die Glycerinbildung überhaupt nicht direct mit der

alkoholischen Gährung zusammenhängt, vielmehr ein von dieser ganz unabhängiger, und selbst bei Ausschluss jeder Möglichkeit einer Gährung dennoch stattfindender Vorgang ist; sie steht in inniger Beziehung zum Stoffumsatze in der Hefenzelle, und die Quelle des beim Stoffwechsel, oder beim Zerfalle der Hefe frei werdenden Glycerins ist wahrscheinlich im Lecithingehalte der Hefe zu suchen; hiernach ist auch das ausserordentlich wechselnde Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin, das nach HANSEN (F. 25, 532) und AMTHOR (H. 12, 64) für verschiedene Culturhefen zwischen 100 : 2,63 und 100 : 5,50 variiren kann, leicht begreiflich. Die Bernsteinsäure entsteht nach RAU (a. a. O.) und nach BLUMENTHAL (Centr. 94 b., 618), unabhängig vom Glycerin, als normales Stoffwechsel-Product der bei der Gährung thätigen Hefe; die Höhe der Temperatur, die Menge der Nährlösung, und der Zutritt oder Abschluss der Luft, spielen dabei keine Rolle; THYLMANN und HILGER (a. a. O.) erhielten jedoch erheblich mehr Bernsteinsäure, wenn die Gährung in concentrirter Lösung (30 bis 40 Proc.) und bei reichlichem Luftzutritte stattfand, während hinwiederum EFFRONT (S. ind. 44, 76) desto mehr Bernsteinsäure (und vermuthlich auch Glycerin) entstehen sah, je ungünstiger die Wachsthums-Verhältnisse, und je lebensschwächer die Hefenzellen waren.

Bei Gährungsprocessen, die im Grossen verlaufen, begleiten den Alkohol eine ganze Anzahl von Nebenproducten. LAVOISIER hielt Essigsäure für einen wesentlichen Bestandtheil, nach DUCLAUX und BÉCHAMP (C. r. 75, 1036) fehlt sie aber häufig ganz, oder ist nur in minimaler Menge vorhanden; THYLMANN und HILGER beobachteten sie nur, wenn sie concentrirte Lösungen (30 bis 40 Proc.) bei freiem Luftzutritte vergohren. Aldehyd, den BÉCHAMP, RÖSER (Chz. 17, R. 80), sowie PIERRE und PUCHOT nachwiesen, entsteht nach DURIN (Bl. Ass. 6, 239) stets erst durch nachträgliche Oxydation des Alkohols, namentlich an der Oberfläche der Schaumblasen; Aceton ist nicht vorhanden (JAKSCH, B. 19, R. 782), und Furfurol erst ein Product secundärer Zersetzung beim Destilliren, oder beim Abtreiben des Dampfes (LINDET, C. r. 111, 236). Sehr mannigfaltig sind die Bestandtheile der sogenannten Vorlauf- und Fuselöle; im Kartoffel-Fuselöle fand WINDISCH (Centr. 92, 893) 11,61 Proc. Wasser, 2,70 Proc. Alkohol, 58,88 Proc. Amylalkohol, 5,87 Proc. Normal-Propylalkohol, 20,85 Proc. Isobutylalkohol, 0,01 Proc. Furfurol und Basen, 0,01 Proc. Fettsäuren und 0,07 Proc. Ester von Fettsäuren,

deren letztere in 100 Thln. 36 Caprinsäure, 12 Pelargonsäure, 34 Caprylsäure, 14 Capronsäure, 0,5 Buttersäure, und 3,5 Essigsäure enthielten; Korn-Fuselöl ergab 10,15 Proc. Wasser, 4,02 Proc. Alkohol, 68,55 Proc. Amylalkohol, 3,17 Proc. Normal-Propylalkohol, 13,53 Proc. Isobutylalkohol, 0,11 Proc. Hexyl- und eine Spur Heptylalkohol, 0,02 Proc. Terpen, 0,04 Proc. Terpenhydrat, 0,01 Proc. Furfurol und Basen, 0,14 Proc. Fettsäuren, und 0,26 Proc. Ester von Fettsäuren, deren letztere in 100 Thln. 44,1 Caprinsäure, 12,9 Pelargonsäure, 26,7 Caprylsäure, 13,2 Capronsäure, 0,4 Buttersäure, und 2,7 Essigsäure enthielten. HILGER (Centr. 94, 981) fand in einem Kornfuselöle normalen und secundären Nonylalkohol, Glycerin, und von Fettsäuren Stearin-, Palmitin-, Caprin- und Laurinsäure. Nach RABUTEAU (C. r. 87, 500) sind zuweilen auch Methylpropylcarbinol, Aethylacetat, und bis 15 Proc. Isopropylalkohol vorhanden, — welchen indess SCHÜPPHAUS nicht aufzufinden vermochte (Centr. 92 b., 206) —, nach BERTHELOT Butyl-, Capryl-, Caproyl- und Oenanthyl-Alkohol, nach ORDONNEAU (C. r. 102, 217) die Aether der Essig-, Propion-, Butter- und Capron-Säure, sowie das, schon von GEUTHER (A. 126, 63) beobachtete Acetal, nach SCHÜPPHAUS (a. a. O.) verschiedene Amyläther, und nach HENNINGER (C. r. 95, 94) Isobutylenglykol, den SANSON fast regelmässig, und in Mengen von etwa 0,3 Proc. vorfand (S. ind. 31, 123; C. r. 106, 208).

Von basischen Stoffen sind nachgewiesen: Trimethylamin und andere Amine (LUDWIG, W. 56, 287; ORDONNEAU, C. r. 102. 217), Pyridin, Collidin, und Homologe (PINNER u. KRÄMER, B. 3, 75; HAITINGER, M. 3, 688; ORDONNEAU, a. a. O.), β-Glykosin $C_7H_{10}N_2$ (MORIN, C. r. 106, 360; TANRET, C. r. 106, 418), und die Basen $C_8H_{12}N_2$ und $C_{10}H_{16}N_2$ (SCHRÖTTER, B. 12, 1431), sowie $C_{13}H_{20}N_4$ (OSER, W. 56, 489). SCHRÖTTER's Basen hält STÖHR (J. pr. II, 47, 439) für Derivate des Pyrazins $C_4H_4N_2$.

Es ist jedoch keineswegs bewiesen, dass alle die angeführten Substanzen wirkliche Erzeugnisse der eigentlichen Hefengährung sind; schon MÜLLER (J. pr. I, 70, 65) erklärte dieselben zum Theile für Zersetzungsproducte der Hefe, BREFELD (L. J. 1876, 308) fasste sie als Producte des Absterbens der Hefe auf, und LINDET (C. r. 112, 102) als Zersetzungsproducte des Hefenglykogens oder des ERRERA'schen Hefengummis, dessen Hydrolyse nach LÖW (Centr. 92 b., 1074) auch das Material für die sogenannte Selbstgährung der Hefe liefert. Als Bestätigung dieser Ansichten lassen sich die Thatsachen betrachten, dass bei langsamer Gährung oder

bei Anwendung alter kraftloser Hefe stets viel Nebenproducte entstehen (Brefeld, a. a. O.; Jodlbauer, Z. 38, 308), bei rascher und lebhaft verlaufender Gährung aber nur wenige (Lindet, C. r. 112, 663); doch ist bei derartigen Vergleichen zu beachten, dass nach Bornträger (Centr. 93, 183) auch die Beschaffenheit des zu vergährenden Materiales von grossem Einflusse ist, und namentlich ein Fettgehalt desselben die Entstehung des sogenannten Fuselöles ausserordentlich zu begünstigen scheint. Nach anderen Forschern verdanken die Nebenproducte der alkoholischen Gährung ihr Dasein zumeist der gleichzeitigen Vegetation von Spaltpilzen, es soll also z. B. der Amylalkohol durch den, zuerst von Perdrix (Chz. 15, Ref. 254) aus dem Wasser der Seine isolirten Bacillus amylocymicus gebildet werden, und dergl.; hieraus lasse es sich erklären, dass die höheren Alkohole, trotz wechselnder äusserer Bedingungen (z. B. bei 8 bis 35° Temperatur) in fast gleichbleibender Menge auftreten (Lindet, C. r. 107, 182), während ihre Bildung durch Zusatz gewisser, den Spaltpilzen, aber nicht der Hefe schädlicher Stoffe, z. B. geringer Spuren Wismuthsubnitrat, sowie durch intensive Zufuhr von Luft, welche die Entwickelung der anaëroben Bacterien hemmt, mehr oder weniger vollständig unterdrückt werden kann (Gayon und Dupetit, C. r. 103, 883; Lindet, Bl. Ass. 11, 95; Cambier, Bl. Ass. 11, 110). Obgleich aber die Thätigkeit von Spaltpilzen sicherlich eine sehr wichtige Rolle zu spielen vermag, so geht es doch nicht an, diese völlig zu verallgemeinern. Nach Ordonneau (C. r. 102, 217) ist es z. B. zweifellos, dass auch Reinculturen von Saccharomyces Ellipsoïdeus, welche Traubenzucker sehr schnell und weit rascher als etwa S. Pastorianus vergähren (Martinand, C. r. 107, 745), höhere Alkohole liefern, und dass nur bei Anwendung von S. Ellipsoïdeus der Normal-Butylalkohol unter diesen auftritt; da S. Ellipsoïdeus, je nach der Art des Substrates und der äusseren Umstände, z. B. der Belichtung, ziemlich variationsfähig zu sein scheint (Jacquemin, C. r. 106, 643; Van Laer, Centr. 92, 483; Martinand, Centr. 92, 212; Tolomei, Centr. 93, 102), so erklärt sich hieraus vielleicht die Mannigfaltigkeit der gerade von seinen Abarten gelieferten Bouquetstoffe (Wortmann, L. J. 21, 901 und 23, 584; Mach und Portele, L. V. 41, 233). Auch das Auftreten von Methylalkohol ist nur bei Anwendung einer einzigen, von Marcano entdeckten Hefenart beobachtet worden (C. r. 108, 955).

Von grosser Bedeutung für die Gährung sind Temperatur und Concentration der Zuckerlösung. Das Temperatur-Minimum

beträgt, je nach der Species der Hefe 1 bis 6° (HANSEN, a. a. O.), doch tritt in der Nähe von 0° die Gährung nur sehr schwierig ein, und verläuft unvollständig, obwohl die Hefe an sich Temperaturen von — 78°, — 100°, ja sogar — 114° ausgesetzt werden kann, ohne dass sich ihre gährungserregende Kraft nach allmählichem Aufthauen geschädigt zeigt (CAGNIARD-LATOUR, A. ch. II. 58, 206; FRISCH, B. 20, R. 290; SCHUMACHER, W. 1874, 70; BERT. C. r. 80, 1579); erst bei 20stündigem Verweilen bei — 130° verliert die Hefe ihre physiologische Wirksamkeit, jedoch nicht ihre Lebensfähigkeit (PICTET und YOUNG, C. r. 98, 747), während 108stündige Abkühlung auf — 70° auch die erstere noch nicht beeinträchtigt, selbst dann nicht, wenn gleichzeitig hoher Druck. von 300 bis 400 Atmosphären, zur Einwirkung gebracht wird (REGNARD, C. r. 98, 745; CERTES und COCHIN, Acad. Belg. III, 8, 652). Das Temperatur-Optimum der meisten Hefen liegt bei 30 bis 35°, das der gesunden kräftigen Bierhefe z. B. bei 34° (JODLBAUER, Z. 38, 308); S. Ellipsoïdeus I und II erregen, nach HANSEN, bei 34° ebenfalls starke Gährung, S. cerevisiae I, sowie S. Pastorianus I und III sind noch bei 38 bis 40° wirksam, gewisse Weinhefen sogar noch bei 42° (RAVIZZA, Centr. 91 b., 321; KAYSER. Centr. 93, 838). Im Allgemeinen nimmt aber die Intensität und Vollständigkeit der Gährung bei so hohen Temperaturen erheblich ab, was leicht erklärlich ist, da die verschiedenen Hefenspecies das Vermögen Gährung zu erregen nach MAYER bei 50 bis 53°, nach HANSEN bei 52 bis 62° schon ganz verlieren, und bei 60 bis 70° C. bereits absterben. Gewöhnliche Weinhefe wird durch feuchte Wärme schon bei 55 bis 60° getödtet, durch trockene aber noch nicht bei 105 bis 110°; käufliche Bierhefe geht durch feuchte Wärme bei 60 bis 65° zu Grunde, durch trockene jedoch wird sie bei 95 bis 100° nicht geschädigt; die Sporen der Weinhefe vertragen sogar 115 bis 120° trockener Wärme, wie MANASSEIN und KAYSER nachwiesen (Centr. 91, 170). Presshefe wird, nach CL. BERNARD und SCHRÖDER, durch 17wöchentliches Liegen über concentrirter Schwefelsäure, sowie durch zweijähriges Trocknen. nicht getödtet.

Was die Concentration anbelangt, so sind die älteren Angaben von WIESNER (W. 59, 1869) nicht zutreffend, es lassen sich aber allgemein gültige Regeln überhaupt nicht aufstellen, weil die Art der Hefe, die Mengenverhältnisse von Hefe und Zucker, sowie die Anwesenheit und Zusammensetzung einer Nährlösung, von maassgebendem Einflusse sind (JODLBAUER, Z. 38, 319).

Bei 5 bis 20 Proc. Zuckergehalt werden die Lösungen durch gleich grosse Hefenmengen fast ganz gleichmässig vergohren (BROWN, N. 65, 116), während bei über 30 Proc. eine merkliche Verlangsamung eintritt; nach HAYDUCK (D. 240, 391) vermag jedoch Hefe bei 30 Proc. noch eine kräftige, und selbst bei 70 Proc. noch eine merkliche Gährung zu bewirken, es vergohren z. B., bei 30, 50, 60 und 70 Proc. Zuckergehalt, noch 92,7, 45,9, 24,9, 5,9 Proc. des Zuckers. JODLBAUER beobachtete, unter seinen Versuchsbedingungen, und beim Temperaturoptimum von 34°, als günstigste Concentration 8 Proc.; bei höheren und niedrigeren Concentrationen verlief die Gährung stets weit langsamer, vollständig aber verlief sie selbst bei 0,1 Proc., falls geeignete Nährlösung hinzugefügt wurde. Schon DUBRUNFAUT nahm wahr, dass geringe Zusätze gewisser Salze, besonders der Phosphate, auch in stark concentrirter Lösung den normalen Verlauf von Gährungen ermöglichen, welche unter anderen Umständen nicht, oder nur sehr unvollständig und langsam stattfinden. Setzt man einer 30procentigen Zuckerlösung einige Procente weinsaures Natronkali zu, so erfolgt, nach MAYER (B. 13, 1163) energische Gährung; ähnlich wirken phosphorsaure Salze (SALOMON und MATTHEW, N. 49, 166; ELION, Ö. 23, 401), und bei Zugabe von 1 Proc. Asparagin und 0,2 Proc. Kaliumphosphat und Magnesiumsulfat, erhielt DELBRÜCK aus 30procentiger Zuckerlösung bei 24° C. eine Maische von fast 19 Proc. Alkoholgehalt (Chz. 10, 19). Doch ist auch die Beschaffenheit des Traubenzuckers nicht gleichgültig; so wird z. B. durch längeres Erhitzen von Glykoselösung, für sich oder mit Salzsäure, deren Gährungsfähigkeit bedeutend geschädigt (BÖDEKER, A. 117, 111; DURIN, J. fabr. 19, 47; Z. 29, 39).

Fügt man dem Traubenzucker keine Nährlösung bei, so wird er selbst durch kräftige Lagerbierhefe, besonders wenn man nur kleine Mengen derselben zusetzt, nur sehr langsam und unvollkommen vergohren, so dass man z. B. nach sieben Tagen erst 16 Proc. Alkohol erhält; da die Hefe, als Pflanze, zu ihrer Entwickelung unbedingt gewisser Mengen Nährstoffe bedarf, so ist dieses Verhalten leicht erklärlich (TOLLENS und STONE, B. 21, 1572; Z. 38, 1156; CHUDIAKOW, L. J. 23, 333 und 391).

Während unter günstigen Verhältnissen 1 Thl. Hefe, nach THÉNARD 66, nach MITSCHERLICH 100, nach MAUMENÉ 200 Thle. Traubenzucker zu vergähren vermag, wird der Verlauf der Gährung durch die Anwesenheit einer grossen Anzahl theils

anorganischer, theils organischer Stoffe beeinflusst, indem diese die Einwirkung der Hefe hemmen oder ganz hindern. Es liegen hierüber zahlreiche Arbeiten vor, unter denen besonders die zusammenfassende von DUMAS (A. ch. V, 3, 81) hervorzuheben ist, doch sind die erzielten Resultate meist nur von relativem Werthe, da es sich in der Regel nicht um Reinculturen handelte, und Menge und Qualität der Hefe sowie der Nährlösung, Concentration, Temperatur, u. s. f., von ausserordentlichem Einflusse sind (HAYDUCK, Centr. 86, 727).

Gährungshemmend oder -hindernd wirken die Oxyde und Hydroxyde, Sulfide und Hydrosulfide der Alkalien und Erdalkalien, Ammoniak und Ammoniumcarbonat (LÖW, Pf. 35, 516), Hydroxylamine (LÖW, a. a. O.; MARPMANN, Chz. 13, R. 121), Diamid (LÖW, Pf. 35, 519), in geringerem Grade auch Natrium-Azoimid (LÖW, B. 24, 2950); die Halogene, die Chloride der Alkalien, Erdalkalien und Schwermetalle; die Alkalisalze der Kohlensäure, Kieselsäure, Chromsäure, Uebermangansäure, Arsenigsäure, Salpetersäure, aller Säuren des Schwefels, namentlich der schwefligen Säure, sowie der unterchlorigen und der Chlorsäure (KOSEGARTEN, D. 332, 539; WILL, Centr. 94, 159); die Sulfate der Schwermetalle, z. B. schon $^1/_{350}$ Eisen- oder Mangan-, und bereits $^1/_{2000}$ Kupfer-Sulfat; Wasserstoffsuperoxyd (BERT und REGNARD, C. r. 94, 1383), Schwefelkohlenstoff (ZÖLLER, B. 9, 707 und 1080; CKIANDI, C. r. 99, 509). Borax, Borsäure, und deren Verbindungen, die sich namentlich als entwickelungshemmend, weniger als sterilisirend erweisen (JAENICKE, Chz. 15, R. 288); die löslichen Salze der Flusssäure und Kieselflusssäure (THOMSON, N. 56, 132; BERENS, Centr. 89, 226; HAWELKE, Centr. 90b., 248; ARTHUS und HUBER, C. r. 115, 839); freie Säuren, z. B. 0,1 bis 0,5 Proc. Salzsäure, 0,2 bis 0,7 Proc. Schwefelsäure, in geringerem Grade Phosphorsäure (HAYDUCK, Ö. 11, 41), in hohem aber schweflige Säure (LINOSSIER, Centr. 91, 929) und namentlich salpetrige Säure, von der 0,0058 Proc. bereits sehr störend, 0,058 Proc. schon gänzlich hindernd eingreifen (MÄRCKER und NEALE, N. Z. 3, 213). Kohlensäure schädigt, entgegen den Angaben FOTH's (Chz. 11, R. 71; 13, R. 127), die Gährung nicht im Geringsten (LINDET, Chz. 13, 1062; JODLBAUER, Chz. 14, 791; HOLM, Centr. 89b., 457); unschädlich sind auch 1 Proc. Kaliumnitrit, 1 Proc. Kaliumarseniat, 10 Proc. Salmiak (LÖW, Pf. 35, 516), sowie grössere Mengen von Schwefel, Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd und arseniger Säure (QUEVENNE, J. pr. I, 14, 463).

Unter den organischen Stoffen sind zunächst die Alkohole zu nennen, deren toxische Wirkung nach RABUTEAU und REGNARD (Chz. 13, R. 223) mit der Zahl der Kohlenstoffatome zunimmt; es unterdrücken die Gährung: 20 Proc. Methyl-, 10 Proc. Aethyl-, 2,5 Proc. Butyl-, 4 Proc. Amyl-, 0,2 Proc. Caproyl-, und 0,1 Proc. Capryl-Alkohol. BAUER fand (Ö. 11, 369), dass 2 bis 5 Proc. Aethyl- bezw. 0,5 Proc. Amyl-Alkohol das Hefenwachsthum schädigen, 10 Proc. bezw. 1 Proc. es hindern, und 15 bezw. 2 Proc. die Gährung einstellen; kräftige Bierhefe, z. B. die durch Gährungsenergie hervorragende sogen. Reinhefe II von BÜCHELER, vermag aber noch bei 16 Proc. Alkoholgehalt Gährung zu erregen (BARTH, Centr. 85, 446; BÜCHELER, Chz. 18, R. 79); die sogen. chinesische Hefe gedeiht bei 13 Proc. stets noch vorzüglich (CALMETTE, Chz. 16, R. 336), und S. Ellipsoïdeus sogar noch bei 20 Proc. (LIST, Chz. 13, 761). Milchsäure wirkt erst bei 1,5 Proc. störend, und bei 2,5 Proc. hindernd (HAYDUCK, Centr. 86, 727; Ö. 11, 141), Buttersäure zuweilen erst bei mehr als 0,5 Proc.; doch ist zu bemerken, dass sich der Buttersäure-Bacillus häufig viel schädlicher erweist als diese Säure selbst, da er das Hefenwachsthum in hohem Grade beeinträchtigt (HERZFELD, Z. 40, 675; HEINZELMANN, Z. 40, 675 und 44, 321; LEFÈVRE, Bl. Ass. 10, 355), so dass unter Umständen Lösungen, die relativ grosse Mengen Säure, aber keine schädlichen Bacillen enthalten, leicht vergähren, schwach saure aber, in denen viele Bacillen vorhanden sind, nur sehr langsam und unvollständig. Von eminent antiseptischer Kraft sind die meisten freien Fettsäuren: 0,1 bis 0,2 Proc. Ameisensäure, 0,5 Proc. Essigsäure, 0,152 Proc. Propionsäure, 0,05 Proc. Buttersäure, und 0,10 Proc. Valeriansäure stören in der Regel die Gährung bereits merklich, während 0,3 Proc., bezw. 1 Proc., 0,3 Proc., 0,1 Proc., 0,15 Proc. dieser Säuren, sowie 0,06 Proc. Capronsäure, dieselbe vollkommen verhindern können (MÄRCKER und NEALE, N. Z. 3, 213; LÖW, N. Z. 16, 247; DUCLAUX, Centr. 92b., 924). Freie Weinsäure oder Oxalsäure, sowie deren Alkalisalze, wirken ebenfalls nachtheilig (DUMAS, a. a. O.; LÖW, Centr. 91b., 879; HANSEN, Centr. 93, 330); als hervorragend antiseptisch bewähren sich jedoch die Salicylsäure und Kresotinsäure (KOLBE und MEYER, J. pr. II, 9, 133), die Pyrogallussäure, Gerbsäure, und Oxyphenolsulfonsäure (SERVANT, C. r. 100, 1544), die Oxynaphtoësäuren (HEYDEN, Centr. 87, 1463), und die Pyridincarbonsäuren (BÖTTINGER, B. 14, 67). Diesen anzureihen sind: Phenol, Thymol, Kresol, Carvol, Resorcin (REVERDIN, Centr. 83, 312), die höheren Phenole (YABE, Centr.

94 b., 1048), die Naphtole (MAXIMOVIC, C. r. 106, 366 und 1441), sowie der Campher; diesen, sowie Petroleum, empfiehlt OSTWALD besonders zur Präservirung verdünnter Zuckerlösungen (J. pr. II. 32, 307), während SALKOWSKI und MIELCK hierzu Chloroformwasser vorzugsweise geeignet fanden (Centr. 88, 718 und 802). Dass Chloroform schon in geringen Mengen die Gährung hindert, hatten bereits DUMAS und MÜNTZ festgestellt (C. r. 80, 1212); Senföl und die meisten ätherischen Oele verhalten sich ähnlich, während Aether selbst bei 6 Proc. die Lebensfähigkeit der Hefe nicht beeinträchtigt (PAUMÈS, Centr. 84, 140). Methylaldehyd kommt als Antiseptikum fast dem Sublimat gleich, wenn auch nicht in der Schnelligkeit so doch in der Intensität (POTTEVIN, Chz. 19, R. 29). Chinolin schädigt die Gährung bei 5 Proc. noch nicht (DONATH, B. 14, 1771; LÖW, Pf. 35, 516), Strychnin, Morphin, und Chinin erst bei über 5 Proc. (SCHWANN, P. 117, 184; CHARPENTIER, B. 20, R. 298), und auch dies nur im Lichte (MARCACCI, Centr. 87, 1550); Blausäure ist bei $^1/_8$ Proc. ohne jeden Einfluss, während Cyankalium oder Quecksilbercyanid sehr schädlich wirken. Mischungen antiseptischer Stoffe erweisen sich häufig weit wirksamer als die einzelnen Bestandtheile selbst; ein Gemenge von Salicylsäure und Phenol ist z. B. letzterem allein weit überlegen, und ein Zusatz organischer Säure steigert seine Eigenschaften abermals (CHRISTMAS, Centr. 93, 541).

Sehr bemerkenswerth ist die von SCHULZ (Pf. 42, 517) entdeckte, und von BIERNACKI (Pf. 49, 112) weiter erforschte Thatsache, dass alle Antiseptika, in sehr geringen Mengen, und unter gewissen Bedingungen, die Lebensfähigkeit der Hefe für einige Zeit erhöhen, und die Gährung beschleunigen und verstärken; je grösser die vorhandene Hefenmenge ist, desto (relativ) höher kann die Concentration gewählt werden, und zwar scheinen organische Stoffe den organischen, und diese wieder den Verbindungen beider, an Wirksamkeit nachzustehen. SCHULZ gab als wirksamste Concentration an: für Sublimat 1:500000 bis 700000, für Jod 1:600000, für Brom 1:300000, für Jodkalium 1:100000, für arsenige Säure 1:40000, für Chromsäure 1:20000, für Ameisensäure 1:10000, für Salicylsäure 1:4000; nach BIERNACKI tritt, unter den von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen, die grösste Beschleunigung bei nachstehenden Verdünnungen ein, wobei die eingeklammerten Zahlen die schwächsten Concentrationen der nämlichen Stoffe bedeuten, welche die Gährung aufheben: Kupfer-

sulfat 1 : 600000 (1 : 4000), Sublimat 1 : 300000 (1 : 20000), Kaliumpermanganat 1 : 100000 (1 : 10000), Chinin 1 : 80000 (1 : 400), Brom 1 : 50000 (1 : 4000), Thymol 1 : 20000 (1 : 3000), Benzoësäure 1 : 10000 (1 : 2000), Schwefelsäure 1 : 10000 (1 : 100), Borsäure 1 : 8000 (1 : 25), Salicylsäure 1 : 6000 (1 : 1000), Pyrogallol 1 : 4000 (1 : 50), Resorcin 1 : 2000 (1 : 100), Phenol 1 : 2000 (1 : 200), Chloral 1 : 1000 (1 : 25). Für Ozon giebt TOLOMEI (B. 27, R. 89) 1 : 2000 (1 : 200) an. In analoger Weise wirken auch kleine Dosen anderer Substanzen, z. B. Calciumsulfit (CHIAROMONTE, Centr. 93, 371), Milchsäure, Schwefelsäure (HAYDUCK, a. a. O.), Flusssäure, Fluorkalium, und Fluorammonium, letztere namentlich in Gegenwart von Phosphaten (EFFRONT, Bl. III, 5, 731; und 6, 786). Die Anwendung dieser Stoffe im Bereiche der Gährungsgewerbe ist jedoch vorwiegend nicht dieser Erkenntniss, sondern in erster Linie dem Umstande zuzuschreiben, dass dieselben, in Anwesenheit genügender Nährstoffmengen, unter denen namentlich die Phosphorsäure nicht fehlen darf, die Entwickelung mancher Spaltpilze verhindern, so dass die Hefe ungestörter functioniren kann, und ein reineres Gährungsproduct entsteht (EFFRONT, Bl. III, 5, 476 und 731; 6. 786; MÄRCKER, Centr. 90 b., 498); eine völlige Unterdrückung aller fremden Fermente, oder gar eine solche der schädlichen Hefenarten, findet jedoch nicht statt (JÖRGENSEN und HOLM, Chz. 17, 393; CLUSS, Centr. 93 b., 1009). Nach EFFRONT (C. r. 117, 559) gelingt es aber, durch allmähliche Gewöhnung der Hefenrassen an die Vegetation in fluorammoniumhaltigen Lösungen, deren ursprüngliches Vergährungsvermögen zu verzehnfachen, was gleichfalls als wichtiger Vortheil anzusehen ist. SOREL fand dies noch für Culturen in Flüssigkeiten bestätigt, die 300 und mehr mg Fluorammonium im Liter enthielten (C. r. 118, 253; S. ind. 43, 231). Solche Hefen produciren auch quantitativ mehr Alkohol, und liefern nur wenig Nebenproducte (EFFRONT, C. r. 118, 1420; Mon. IV, 8, 743); die Vortheile der Hefenreincultur können aber durch derartige Verfahren immerhin nur ergänzt, nicht ersetzt werden (CLUSS, Chz. 18, R. 241).

Der elektrische Strom hat auf die Gährung keinen Einfluss, so lange er der Hefe keinen Schaden bringt (SCHIEL, B. 12, 508; BÉCHAMP, C. r. 88, 430); Ströme von geringer Spannung und Intensität sollen sogar unter Umständen die Gährung fördern (MOLLER, Ö. 23, 571).

Während des Stattfindens der Gährung wird eine bedeutende Menge Wärme frei, theils infolge der chemischen Umsetzung,

theils infolge der Auflösung des Alkohols und der Kohlensäure im Wasser; behufs Ueberwindung des Luftdruckes seitens der entweichenden Kohlensäure, und durch den Lebensprocess des Gährungserregers, wird zwar ein Theil derselben wieder gebunden, jedoch kann immerhin, je nach der Concentration und den äusseren Umständen, die Temperatur der gährenden Lösung um 4 bis 6, 12 bis 15, ja um 21° steigen (DUBRUNFAUT, C. r. 1856. 945; BREFELD, L. J. 5, 300; FITZ, B. 6, 48). Aus DUBRUNFAUT's Angaben berechnete NAEGELI, dass bei der Vergährung von 1 kg Glykose + 139,2 Cal. frei würden; RECHENBERG (J. pr. II, 22. 1) fand für 1 kg Glykosehydrat + 298 Cal., für 1 kg Anhydrid + 372 Cal. und, wenn man alles gelöst annimmt, + 411 Cal., — jedoch sind seine Werthe sämmtlich unzuverlässig. Für 1 Mol. Glykosehydrat fand er + 59 Cal., für 1 Mol. Anhydrid + 67 Cal., oder, wenn man alles gelöst annimmt, + 74 Cal., während BERTHELOT für 1 Mol. anfangs + 50 Cal., später + 71 Cal. angab (C. r. 59, 901). Neueren Ermittelungen zufolge ergiebt die Reaction $C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O$ + 29 Cal. nach BERTHELOT, + 12,7 Cal. nach STOHMANN (J. pr. II, 36, 131); OSTWALD berechnet + 42,9 Cal., welche Zahl sich auf + 57,5 Cal. erhöht, wenn man von ihr die Lösungswärme der Glykose abzieht, jene des Alkohols und der Kohlensäure aber zufügt. Wie man sieht, sind die ziffermässigen Ergebnisse sehr wenig übereinstimmend. Die Quelle der Wärmeentwickelung bei der eigentlichen chemischen Umsetzung ist nach BERTHELOT (C. r. 104, 1571) leicht erkennbar, wenn man überlegt, dass die Bildungswärme der Glykose aus $C_6$ (Diamant) + $H_{12}$ + $O_6$ etwas über + 300 Cal. beträgt, die aus $C_6 + 6H_2O$ (flüssiges Wasser) jedoch — 113,2 Cal.

Ausser den Saccharomyceten vermögen auch gewisse Exoasceen, welche ebenfalls zu den Ascomyceten gehören, und meist als Parasiten auf Laubhölzern vorkommen, alkoholische Gährung zu erregen (SADEBECK); das Nämliche ist, nach LUDWIG, bei einigen Arten Endomyces der Fall, z. B. bei dem, aus dem Schleimflusse von Laubhölzern isolirten Endomyces Magnusii; doch ist Näheres in dieser Hinsicht bisher noch so gut wie unbekannt.

Unter den Schimmelpilzen sind zunächst verschiedene Angehörige des auf saftigen Früchten sehr verbreiteten Genus Mucor zu erwähnen, die, in zuckerhaltigen Lösungen untergetaucht, alsbald ein hefenähnliches Aeussere erhalten, und alkoholische Gährung bewirken. Hierher gehören Mucor alternans, erectus,

fragilis, mucedo, racemosus, spinosus, circinelloides, und andere (FITZ, B. 6, 148; GAYON, J. fabr. 19, 49; GAYON und DUBOURG, A. a. 1887, 419); die Vergährung, deren Optimum nach OLSEN und RAULIN bei 10 bis 40° C. liegt, erfolgt nur langsam und unvollständig, und liefert neben Bernsteinsäure, Glycerin (?), etwas Aldehyd, und verschiedenen anderen Nebenproducten, 4 bis 8 Proc. Alkohol (BREFELD, L. J. 1876, 308). Schon die Gegenwart von 2 bis 2,5 Proc. Alkohol verzögert nach FITZ den Fortgang der Gährung bedeutend; ähnlich wirken Säuren, besonders bereits geringe Mengen Flusssäure (HERZFELD und PAETOW, Z. 41, 678) und Ameisensäure (DUCLAUX, Centr. 92b., 924). Von den Schimmelpilzen des Genus Monilia vergährt Monilia candida die Glykose bei höherer Concentration langsamer, bei niedrigerer rascher als Hefe, und zwar noch bei 40° C., wobei aber, besonders bei ungenügender Ernährung, leicht viel Säure entsteht (HANSEN; BAU, Chz. 16, 1474; Chz. 16, R. 314); Monilia albicans, welche auf Mist und in der Milch vorkommt, und die Ursache der sog. Schwämmchenkrankheit ist, vergährt Traubenzucker etwa im gleichen Maasse wie die Mucorarten, und erzeugt als Nebenproducte Glycerin, Bernsteinsäure, Aldehyd, Essigsäure und Buttersäure (LINOSSIER und ROUX, Bl. III, 4, 697; C. r. 110, 868); ähnlich verhält sich auch Monilia javanica (WENT und PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 1043). Schimmelpilze des Genus Oïdium vermögen nach HANSEN gleichfalls alkoholische Gährung hervorzurufen, z. B. Oïdium lactis, das sich auf Mist und in der Milch vorfindet (möglicherweise aber nur die Conidienbildung von Basidiomyceten darstellt), sowie einige Oïdien aus dem Schleimflusse von Laubhölzern, welche neben Alkohol eine grössere Menge charakteristischer Aetherarten entstehen lassen.

Zu den Sprosspilzen nicht näher bekannter Stellung, welche Glykose und Alkohol vergähren, gehören noch:

1. Verschiedene Arten Torula, von denen nach HANSEN, GRÖNLUND, und SCHJERNING, zahlreiche Formen im Staube und in der Milch vorkommen; möglicherweise ist diesen auch der Mikromyces Hofmanni aus Impflymphe anzureihen (GRUBER, Centr. 93, 482).

2. Die sog. Rosahefe, die KRAMER (Centr. 91b., 707) aus einem Moste isolirte, die indess keine echte Hefenart ist, sondern sich mehr der Torula nähert, am besten in schwach saurer Lösung gedeiht, und einen röthlichen, in Wasser löslichen Farbstoff absondert.

3. Der sog. Saccharomyces apiculatus, welcher jedoch in Wirklichkeit nicht zu den Saccharomyceten gehört, nach HANSEN und MARTINAND (C. r. 112, 736) an süssen saftigen Früchten, z. B. Trauben, vorkommt und seinen Ueberwinterungsort in der Erde hat, neben Alkohol etwas Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, und Bernsteinsäure liefert, und in vielen Abarten von verschiedener Wirksamkeit auftritt (AMTHOR, H. 12, 558; Chz. 15, 670; Z. ang. 2, 6).

4. Mycoderma cerevisiae und vini, die sog. Kahmpilze, welche nach HANSEN und LASCHÉ zahlreiche Arten umfassen, von denen einige aus Glykose, in Gegenwart von Nährlösung, leicht und rasch sehr reinen Alkohol zu bilden vermögen (BEYERINCK, Centr. 92, 446).

Auch bei den, durch manche Schizomyceten oder Spaltpilze veranlassten Gährungen tritt zuweilen Alkohol auf, jedoch nicht als Hauptproduct; nachgewiesen ist er bei der Vergährung der Glykose durch den Pneumonie-Coccus (BRIEGER, H. 8, 306 und 9, 443; FRANKLAND und FREW, Centr. 92, 217), den Bacillus des malignen Oedems (KERRY und FRÄNKEL, M. 11, 269), den Bacillus ilei des menschlichen Dünndarmes (FREY, Centr. 90, 883; NENCKI und SIEBER, Centr. 91b., 387), den Bacillus aethaceticus und äthaceto-succinicus aus Schafmist (FRANKLAND und FOX, N. 60, 187; 65, 213), den Bacillus subtilis (FITZ, B. 11, 42 und 1890), u. s. f., u. s. f.

DÖPPING und STRUVE (J. pr. I, 41, 264) haben zuerst die Beobachtung gemacht, dass vollständig unversehrte Früchte, die von der Aussenluft abgeschlossen längere Zeit sich selbst überlassen werden, scheinbar ohne Mithilfe eines Fermentes in Gährung gerathen. BÉRARD und FRÉMY (C. r. 75, 976), LECHARTIER und BELLAMY (C. r. 75, 1203), sowie BREFELD (L. J. 5, 328) haben diese als „intracellulare" bezeichnete Gährung näher studirt, und gefunden, dass sie auch in einer Atmosphäre von Stickstoff oder Kohlensäure eintritt, und das Fruchtfleisch unter Bildung von Alkohol vollständig zersetzt, während die Schale unversehrt bleibt; sie erklären diese Erscheinung als Fortdauer des Lebensprocesses in den von der Mutterpflanze noch lebensfähig abgetrennten Zellen, während PASTEUR (C. r. 75, 784) dieselbe darauf zurückführt, dass ein Theil der Zellen den übrigen den zu seinem Fortleben erforderlichen Sauerstoff entziehe. Nun findet jedoch die intracellulare Gährung auch dann statt, wenn die Atmosphäre reichlich Sauerstoff enthält oder ganz aus Sauerstoff besteht (BERT und REGNARD,

B. 20, R. 296), und die Alkohol-Erzeugung durch lebende Pflanzen ist keineswegs als pathologische Erscheinung aufzufassen (MÜNTZ, C. r. 86, 46); die angeführten Deutungs-Versuche sind daher unzureichend. NAEGELI stellt aber die Existenz der intracellularen Gährung überhaupt in Abrede, und giebt an, dass sie durch Pilze oder Pilzkeime veranlasst werde, die schon bei Beginn des Versuches aussen auf den Fruchtschalen sassen. Hiermit stimmt es überein, dass geschälte Früchte, oder ausgepresster zellenfreier Traubensaft, unter sonst gleichen Umständen keine Gährung erlitten; auch fanden LECHARTIER und BELLAMY (C. r. 84, 1035), dass diese Gährung bei Anwesenheit von Phenol, Chloroform, Blausäure, Aether, Campher, Schwefelkohlenstoff, u. s. f., nicht eintritt, worüber man sich keine Rechenschaft geben kann, wenn man die Ursache derselben in das Innere der Früchte verlegt. Dass die auf den Schalen befindlichen Hefenzellen durch blosse „Contactwirkung“ die Gährung des Saftes zu Stande bringen sollten (KRIEGER, Centr. 93, 482), ist jedoch gleichfalls eine unzureichende Vorstellung; es liegt kein Grund vor, einen besonderen Mechanismus für diesen Fall der Gährungserregung vorauszusetzen.

Milchsäuregährung. Das Ferment der von BOUTRON und FRÉMY (A. ch. III, 2, 257) entdeckten Milchsäuregährung, das in saurer Milch, altem Käse, faulem Harne, im Speichel, im Zahnschleime, und im Sauerteige reichlich vorkommt (PETERS; HUEPPE; CAZENEUVE, S. 1880, 513), und zuerst von BLONDEAU (J. ph. 1848, 244 und 336) beobachtet, später von PASTEUR (A. ch. III, 2, 257) näher studirt wurde, ist weder, wie einige Forscher annahmen, ein Schimmelpilz, noch, wie andere, z. B. BOUTROUX (C. r. 86, 603), behaupteten, eine Mycoderma-Art, vielmehr gehört es zu den Spaltpilzen. Es ist jedoch nicht einheitlicher Natur (MARPMANN, A. ph. 24, 243; KAYSER, Centr. 95, 92), sondern besteht aus einer ganzen Anzahl (nach KAYSER 15 oder mehr) verschiedener Schizomyceten, deren einige schon durch kurzes Erwärmen auf 60°, oder durch Aufkochen der Lösung sofort getödtet werden, andere aber nicht. Der wichtigste derselben ist der eigentliche Milchsäurebacillus, Bac. acidi lactici, welchen HUEPPE (Centr. 84, 315) mittelst 78 Umzüchtungen rein darstellte, und der auch einen Hauptbestandtheil jener Reinculturen bildet, die von STORCH, WEIGMANN, und QVIST, zur rationellen Säuerung des zum Buttern dienenden Rahmes empfohlen werden; unter 10° und über 45,5° entwickelt sich dieser Bacillus nicht mehr, und das Optimum liegt bei 35 bis 42°, nach HAYDUCK (Centr. 87,

1173) bei 40°, so dass bei dieser Temperatur fast reine Milchsäuregährung, unter Fernhaltung aller Nebenfermente stattfindet, während z. B. bei 30° letztere schon zu merklicher Entwickelung gelangen, und Essigsäure, Buttersäure, und etwas Ameisensäure erzeugen. Auch für LINDNER's Pediococcus acidi lactis liegt das Optimum bei 41°, während gewisse Bacterien aus den Culturen von STORCH, WEIGMANN, und QVIST, schon bei 28° sehr lebhafte Gährung erregen, und wieder für andere, in mit saurer Milch bereiteten Culturen vorhandene, das Optimum bei 44 bis 52° gefunden wurde (RICHET, C. r. 88, 750), und das Maximum, welches allerdings nur kurze Zeit vertragen wird, 50 bis 60° beträgt (MAYER, Centr. 91b., 352; VAN LAER, Centr. 92b., 815).

In grosser, ja oft in vorwiegender Menge, findet sich neben dem HUEPPE'schen Bacillus häufig ein diesem sehr ähnlicher, aber anaërober Bacillus, dessen Temperatur-Optimum bei 40° liegt (LEICHMANN, Centr. 94b., 703).

Die Milchsäuregährung verläuft zwar zuweilen in ganz reiner Form und vollständig, namentlich ohne erhebliche Kohlensäureentwickelung, doch sind die Bedingungen hierfür noch nicht genügend bekannt (KRETZSCHMER, Chz. 12, 943; MAYER, Centr. 91b., 352; WEIGMANN, Centr. 95, 391); meistens aber wird, nach MAERCKER, die theoretische Menge Milchsäure bei Weitem nicht erreicht, und es treten Nebenproducte auf, die entweder anderen Fermenten oder secundären Zersetzungen ihren Ursprung verdanken, z. B. Kohlensäure, Essigsäure, Propionsäure (PROSKAUER. Centr. 94, 280), Buttersäure, Ameisensäure, Mannit, Gummi, Alkohol, Sumpfgas (?), Wasserstoff, und unter Umständen auch Aceton (JAKSCH, B. 19, R. 783). Nach KAYSER (Centr. 95, 92) hängt die Menge der Milchsäure und der Nebenproducte in ungewöhnlich hohem Grade von der Natur und Qualität der vorhandenen Nährstoffe, und von den physikalischen Bedingungen ab; an der Oberfläche der Lösungen z. B. bildet sich eine grössere Menge flüchtiger Säuren, am Boden der Gefässe aber mehr Milchsäure. Die in der Regel entstehende Milchsäure ist die gewöhnliche, optisch inactive Aethylidenmilchsäure $CH_3.CHOH.COOH$, nicht selten ist aber, nach GÜNTHER und THIERFELDER (Centr. 95, 295), auch rechtsdrehende Paramilchsäure vorhanden; der Bacillus acidi paralactici, den MALY (B. 7, 1567) aus der Magenschleimhaut des Schweines, und NENCKI und SIEBER (M. 10, 532) aus den Bacillen des sogenannten Rauschbrandes iso-

lirten, giebt ebenfalls rechtsdrehende Paramilchsäure, und bewirkt dabei die Gährung viel rascher und vollständiger, als der Bacillus acidi lactici; endlich erhält man linksdrehende Milchsäure mittelst des, durch SCHARDINGER (M. 11, 545) in einem Brunnenwasser entdeckten Bacillus acidi laevolactici, dessen Optimum bei 36° liegt, sowie mittelst eines von TATE (S. 64, 1263) auf reifen Birnen vorgefundenen Bacillus, der aus 9 Mol. Glykose 2 Mol. Alkohol, etwas Ameisensäure und Essigsäure, 1 Mol. Bernsteinsäure, und 7 bis 8 Mol. Linksmilchsäure erzeugt. Gleiche Theile dieser links- und rechtsdrehenden Milchsäuren vereinigen sich zur gewöhnlichen, optisch inactiven Milchsäure, deren Natur hierdurch aufgeklärt erscheint. Mischculturen der angeführten Fermente erzeugen Mischungen der verschiedenen Arten Milchsäuren (NENCKI und SIEBER, a. a. O.), wobei jedoch nach PÉRÉ (Chz. 18, R. 7) auch die Form, in welcher der Stickstoff in den vorhandenen Nährstoffen enthalten ist (als Ammoniaksalz, Proteïn, u. s. f.), von maassgebendem Einflusse sein soll; nach KAYSER (Centr. 95, 92) begünstigt namentlich das Pepton die Entwickelung sämmtlicher Milchsäure-Bacterien in hohem Grade.

Bemerkenswerth ist auch die Wirkung einiger sonst nahe unter einander verwandter Vibrio-Arten: V. aquatilis von GÜNTHER, V. berolinensis, u. V. Bonhoff b., erzeugen inactive Milchsäure, V. Deneke und V. Bonhoff a. rechtsdrehende, endlich V. Koch, V. Finkler-Prior, V. Metschnikoff, und V. Weibel linksdrehende (KUPRIANOW, Chz. 17, R. 333). Desgleichen entsteht die letztere Modification durch V. Danubicus, V. Dunbar, V. Wernicke, und einige andere, dem KOCH'schen Kommabacillus verwandte Vibrionen (GOSIO, Chz. 18, R. 251), wobei als Nebenproducte Essigsäure, Buttersäure, Isovaleriansäure, Alkohol, Aldehyd, und Aceton (jedoch keine Kohlensäure) auftreten (GOSIO, Chz. 18, R. 330). KAYSER vermuthet übrigens, dass, je nach den herrschenden Wachsthumsbedingungen, auch ein und dasselbe Milchsäureferment aus einer gegebenen Zuckerlösung bald rechts-, bald linksdrehende Milchsäure absondern könne (Centr. 95, 92), da das Alter der Culturen, die Menge und Qualität der Nährstoffe, die Reichlichkeit und Dauer des Luftzutrittes, und die Höhe der Temperatur, Variationen in dieser Richtung in ganz unerwartetem Grade begünstigen.

Die gewöhnliche Milchsäuregährung findet zwar, entgegen den Angaben von BOUTROUX (C. r. 86, 603), auch bei Luftabschluss statt (MAYER, a. a. O.), und mittelst mancher Fermente hier-

bei sogar in besonders kräftiger Weise (Kayser, a. a. O.), in der Regel jedoch fördert der Zutritt freien Sauerstoffes sie in hohem Maasse, und steigert ihre Intensität bis zum Vierfachen der Ursprünglichen, ohne dass jedoch der Sauerstoff in grösserer, durch die Zusammensetzung der entstehenden Producte nachweisbarer Menge, in den Verlauf derselben eingriffe. Da die gebildete Milchsäure schon bei 0,1 Proc., zuweilen sogar bereits bei 0,04 Proc. verzögernd, und bei 0,15 Proc. hemmend auf die gährungserregenden Bacterien einwirkt (Hayduck, Centr. 87, 1042; Timpe, Chz. 17, 757), so muss man, wenn die Gährung ihren ungestörten Verlauf nehmen soll, für die Neutralisirung der Lösung sorgen, indem man von vornherein Soda oder ein anderes Carbonat zusetzt; nach Mayer ist Calciumcarbonat dem Magnesiumcarbonate vorzuziehen, und dieses dem Zinkcarbonate, welches letztere, wie Beyerinck fand, das Wachsthum der Bacterien leicht schädigt (Centr. 92, 636). Freie Salzsäure hemmt schon bei 0,07 Proc. die Milchsäuregährung, und stellt sie ein, sobald ihre Menge ausreicht, um die Phosphate der Nährstoffe zu zersetzen (Cohn, H. 14, 75); im Magen jedoch, woselbst die Gegenwart des Pepsins fördernd wirkt, findet die Milchsäuregährung noch in Anwesenheit von 0,16 Proc. freier Salzsäure statt (Miller, B. 22, R. 63; Strauss, Centr. 95, 346). Schwefelsäure stört bei 0,03 Proc. die Gährung, hebt sie bei 0,04 Proc. auf, und beeinflusst bei 0,05 Proc. auch die Lebensfähigkeit des Fermentes (Hayduck, Centr. 87, 1042); in viel intensiverer Weise, und schon in acht- bis zehnmal kleinerer Menge, bewirken dieses aber die Flusssäure, das Natrium-, und das Ammoniumfluorid, worauf sich deren Anwendung im Grossbetriebe der Gährungsgewerbe gründet (Effront, Bl. III, 4, 337; Herzfeld und Paetow, Z. 41, 501 und 678; Soxhlet, Z. 41, 502; Arthus und Huber, C. r. 115, 839). Kohlensäure schädigt auch in grossen Mengen die Milchsäuregährung nicht (Durin, Bl. Ass. 6, 239), schweflige Säure und Borsäure verzögert sie sehr erheblich (Mayer, a. a. O.; Bokorny, Chz. 17, 1598); die Salze des Kupfers, Quecksilbers, Platins, Nickels, und Kobalts, erweisen sich schon in Lösungen von 0,0001 Proc. schädlich, die des Eisens, Mangans, Bleies, Zinkes, Aluminiums, und Urans, in solchen von 0,001 Proc., die der Alkalien und Erdalkalien in solchen von 0,1 Proc. (Richet, C. r. 114, 1494, und 117, 673). In sehr grossen Verdünnungen fördern und beschleunigen aber auch die Milchsäuregährung zahlreiche, ihr sonst schädliche Substanzen (Richet, a. a. O.; Mar-

CACCI, B. 21, R. 306). Unter den organischen Stoffen sind, neben der schon oben erwähnten Milchsäure, als nachtheilig hervorzuheben: Chinin, Chinolin, Glycerin, Aether, und Chloroform (DONATH, B. 14, 178; MÜNTZ, C. r. 80, 1250); Phenol, Resorcin, und namentlich Salicylsäure, von der schon 0,02 Proc. die Gährung einstellen (REVERDIN, Centr. 83, 312; GRIFFITHS, N. 53, 28); freie Säuren, z. B. 1 Proc. Weinsäure (PASTEUR; DÜNNENBERGER, Z. ang. 1, 502); Alkohol, von dem 4 Proc. hemmend, 6 Proc. sistirend wirken (HAYDUCK, Centr. 87, 1173); Hopfenharz, von dem schon 0,003 Proc. die Gährung zum Stillstande bringt (HAYDUCK, Centr. 88, 120; 89, 20; 92b., 236; BUNGENER, Bl. 45, 487); Methylaldehyd in concentrirter Lösung wirkt nach STAHL (Chz. 17, R. 92) und nach POTTEVIN (Chz. 19, R. 29) ebenso energisch, wenn auch etwas langsamer als Sublimat. — Im Allgemeinen genügt nach CHASSEVANT und RICHET (C. r. 117, 673) von jenen Zusätzen, welche die Function der Milchsäurebacillen hindern, schon ein Drittel, um ihrer Vermehrung vollständig Einhalt zu thun.

Milchsäure produciren, ausser den genannten Spaltpilzen, noch eine ganze Anzahl anderer, theils in grösserer, theils in geringerer Menge, z. B. die Bacillen des menschlichen und thierischen Dünndarmes (NOTHNAGEL, BIENSTOCK und BRIEGER, H. 8, 306; NENCKI und SIEBER, Centr. 91b., 387), der Heubacillus Bac. subtilis (COHN und VANDEVELDE, H. 8, 367), Bac. caucasicus (BEYERINCK, Centr. 92, 446), Bac. strumitis (KUNZ, M. 9, 363), die Bacillen des Rauschbrandes, des malignen Oedems, und der Osteomyelitis (NENCKI und SIEBER, M. 10, 532; KERRY und FRÄNCKEL, M. 11, 269), HUEPPE's pigmentbildende Micrococcen, wie M. prodigiosus und M. pyogenes aureus, der Bacillus pastorianus VAN LAER's (Centr. 92b., 815), der vermuthlich mit PASTEUR's „fadenförmigem Bacillus“ identisch ist, und als charakteristisches Nebenproduct auch Amylalkohol liefert, u. s. f., u. s. f.

Buttersäuregährung. Lässt man in Milchsäuregährung befindliche Glykoselösung unter Zusatz von Natrium-, Calcium-, oder Zinkcarbonat noch längere Zeit bei 30 bis 40° stehen, so geht sie in Buttersäuregährung über (PELOUZE und GÉLIS, A. 47, 241; BENSCH, A. 61, 174; GRILLONE, A. 165, 127), und zwar ebenfalls unter dem Einflusse gewisser Spaltpilze, die fast stets zusammen mit jenen der Milchsäuregährung vorkommen. Natur und Verlauf der Buttersäuregährung sind noch wenig erforscht, sicher steht aber auch hier fest, dass der Gährungserreger keineswegs einheitlicher Natur ist; doch mahnt bei Schlüssen in dieser

Hinsicht die grosse Veränderlichkeit der in Frage kommenden Organismen durch Züchtung und Wechsel der äusseren Lebensbedingungen, zu besonderer Vorsicht (FITZ, B. 17, 1188). Einige der beobachteten Spaltpilze, z. B. die von FITZ und HUEPPE, sind aërob, andere, z. B. jene PASTEUR's und PRAZMOVSKI's, ausgeprägt anaërob, noch andere, z. B. die GRUBER's, sind zwar anaërober Lebensweise fähig, gedeihen aber bei Luftzutritt unbedingt besser; auch die Wirkungsweise dieser Spaltpilze ist eine sehr verschiedene, indem einige das Gährungssubstrat direct in Buttersäure überführen, andere aber zunächst Milchsäure bilden, und erst diese, oder den milchsauren Kalk, weiter zu Buttersäure vergähren.

Das Hauptferment der gewöhnlichen Buttersäuregährung, welches PASTEUR (C. r. 52, 344) entdeckte, PRAZMOVSKI als Clostridium butyricum, VAN TIEGHEM als Bacillus amylobacter, BEYERINCK (Centr. 93b., 690) als Granulobacter saccharobutyricum beschrieb, ist nach FITZ (a. a. O.) identisch mit dem Bac. butylicus; es ist vorzugsweise anaërob, und obwohl es bei Luftzutritt zu wachsen und zu gedeihen vermag (LIPPMANN, Z. 38, 618), so erregt es doch eigentliche Gährung nur bei Luftabschluss, ja diese wird dann sogar so intensiv, dass die entwickelten Gase Explosionen der Gefässe verursachen können (COHN, Z. 36, Nov.-Beilage 129). Die Buttersäure scheint, annähernd nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2\ CO_2 + H_4$, direct aus der Glykose zu entstehen (BOTKIN, Centr. 92, 484), und als Nebenproducte treten Butylalkohol, Alkohol, Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Proprionsäure, Capronsäure, Caprinsäure, Bernsteinsäure, und Gase auf, welche aus etwa gleichen Theilen Kohlensäure und Wasserstoff bestehen (BÉCHAMP, Chz. 18, 970); MONOYER glaubt jedoch, dass die Gase erst durch secundären Zerfall aus der Ameisensäure hervorgehen. Da die gebildete Buttersäure dem Fortgange der Gährung äusserst hinderlich ist, so muss man behufs ihrer Neutralisirung, wie bereits erwähnt, von vornherein Carbonate zusetzen; überhaupt ist die Empfindlichkeit des Fermentes eine noch weit grössere als jene des Milchsäurefermentes, und schon weit geringere Mengen Alkohol, Formaldehyd, Milchsäure, Salicylsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, Hopfenharz, u. s. f., ja schon beträchtliche Mengen Kohlensäure, verhindern seine Function (HAYDUCK, Centr. 87, 1174; 89, 21; WINDISCH, Chz. 19, R. 8; DURIN, Bl. Ass. 6, 239). Bei 25 bis 30° tritt bereits Gährung ein, das Optimum liegt bei 35 bis 40°, doch

werden auch Temperaturen über 45° noch ohne Schaden ertragen (HUEPPE, Centr. 84, 315); die Vermehrungsgrenze liegt meistens bei 47°, die Tödtungsgrenze bei 58 bis 59°.

Bac. subtilis und Bacter. termo, welche aërob sind, bilden nach FITZ (B. 11, 53 und 1890) ebenfalls direct Buttersäure, während nach VANDEVELDE (H. 8, 367) primär stets Milchsäure entsteht, die aber allerdings äusserst rasch weiter zersetzt wird; als Nebenproducte beobachteten die genannten Forscher: Alkohol, höhere Alkohole, Essigsäure, Capronsäure, Bernsteinsäure, und Mannit. Der Bac. subtilis zeichnet sich durch ausserordentliche Resistenz aus; er verträgt 8 bis 20 Stunden lang eine Kälte von —130° (PICTET und JUNG, C. r. 98, 747), und seine Sporen widerstehen sogar $2^1/_2$ Stunden dem strömenden Wasserdampfe (GRUBER, Centr. 88, 799). FITZ beobachtete noch einen weiteren Buttersäure-Bacillus, der hauptsächlich durch die grosse Menge Propionsäure charakteristisch ist, die er neben Buttersäure und Essigsäure erzeugt (B. 17, 1188).

Die Buttersäuregährung des Traubenzuckers entwickelt nach RECHENBERG (J. pr. II, 22, 1) + 74 Cal. für das Molecül; diese Zahl ist jedoch keinesfalls genau.

Schleimige Gährung. Unter diesem Namen hat zuerst PASTEUR (Bl. 1861, 30) eine eigenthümliche Gährung des Traubenzuckers näher beschrieben, deren Ferment er genauer zu kennzeichnen suchte, und als deren Producte er angab: Wasserstoff, der anfangs 14 bis 15 Proc. der entweichenden Gase bildet, Kohlensäure, Mannit, und eine Gummiart. Aus 100 Thln. Glykose soll man 51,09 Thle. Mannit, 3,41 Thle. Kohlensäure und 45,5 Thle. Gummi erhalten; nach MONOYER ist aber dieses Verhältniss nicht constant, und es werden Mannit und Gummi möglicherweise durch zwei verschiedene Fermente gebildet; SCHMIDT-MÜHLHEIM (Pf. 27, 490) stellt diese Hypothese ebenfalls auf, und sieht sie, obwohl ihm die Isolirung der Fermente nicht gelang, durch den Umstand bestätigt, dass er bei Milch Schleimbildung auch ohne Mannit- und Kohlensäure-Entwickelung beobachten konnte. KRAMER (M. 10, 467) definirt die eigentliche schleimige Gährung als einen Vorgang, bei welchem aus Lösungen des Gährungssubstrates, und in Gegenwart der erforderlichen Nährstoffe, ein Schleim $C_6H_{10}O_5$ abgeschieden wird, und gleichzeitig fast ausnahmslos grössere oder geringere Mengen Kohlensäure und Wasserstoff auftreten, welcher letztere einen Theil des vorhandenen Traubenzuckers zu Mannit reducirt; der Gährungserreger, den PASTEUR und später

Béchamp als Micrococcus viscosus beschrieben, ist nicht einheitlicher Natur, sondern besteht, wie auch van Laer (Centr. 90, 804) bestätigte, aus einer ganzen Anzahl verschiedener Spaltpilze; Kramer beobachtete z. B. in einem Falle gleichzeitig drei derselben: Bac. viscosus sacchari wuchs in Glykoselösung, bildete aber keinen Schleim, war aërob, und hatte das Optimum 22°; Bac. viscosus vini bildete Schleim, jedoch nur in saurer und mit Nährstoffen versetzter Lösung (vorzugsweise in Wein), war anaërob, hatte sein Optimum bei 15 bis 18°, und starb bei 30° ab; ein dritter Bacillus verhielt sich ähnlich, bildete aber auch in Milchzuckerlösung Schleim.

Die Natur dieses sogenannten Schleimes ist bei den verschiedenen Vorgängen, die unter dem Sammelnamen der schleimigen Gährung zusammengeworfen werden, offenbar keine gleichbleibende. In einigen Fällen ist er mit aller Bestimmtheit als Cellulose bezeichnet worden (Durin, J. fabr. 17, 30; Z. 26, 752), in anderen als eine dextrin- oder pflanzenschleimähnliche Gallerte; die Einen betrachten ihn als ein wirkliches Product der Gährung, die Anderen als ein solches der Absonderung oder Metamorphosirung des Gährungserregers. Es ist nun zweifellos, dass die sogenannte Zoogleenbildung bei vielen Spaltalgen, höheren Pilzen und Spaltpilzen, eine weit verbreitete Erscheinung ist; nach Zopf kommt sie zu Stande, indem sich die einzelnen Zellen dicht aneinander lagern, und zugleich die äusseren gelatinösen Schichten der Zellwand stark anschwellen, so dass, bei fortgesetzter Vermehrung, dicke Schleimschichten von oft charakteristischer Form entstehen. Wie schon Naegeli hervorhob (J. pr. II, 17, 409), und Kramer (a. a. O.) bestätigte, namentlich aber auch Adametz bei der Schleimbildung durch Bac. lactis viscosus in völlig kohlenhydratfreien Lösungen nachwies (L. J. 20, 185; Centr. 90, 431), wäre demnach der Schleim ausschliesslich als eine Quellungsstufe der mächtig entwickelten äusseren Cellulosemembran der Spaltpilze anzusehen, so dass in diesem Sinne von einer schleimigen Gährung eigentlich nicht gesprochen werden könnte. Andere Forscher halten jedoch diesen Satz nicht für unbedingt gültig, und unterscheiden zwischen der ächten schleimigen Gährung, bei welcher der Schleim ein Umwandlungsproduct des Zuckers ist, und der unächten, bei welcher ihn die Gährungserreger absondern (Weigmann, Centr. 90, 431; Marpmann, Centr. 92, 393); nach Zopf sind die vorliegenden Beobachtungen in den meisten Fällen noch sehr unzureichend, so dass eine all-

gemeine endgültige Entscheidung dieser Frage derzeit noch unmöglich ist.

Während die Gallerten, welche durch verschiedene Spaltpilze gebildet werden, z. B. durch Ascococcus Billrothii, Bac. polymyxa, Bac. tumescens (ZOPF, Z. 41, 665; KRAMER, M. 10, 473), Bacterium pediculatum (KOCH und HOSAEUS, Centr. 94b., 703), Bact. pneumoniae crouposae (BRIEGER), Bac. viscosus (VAN LAER), die Diphtherie-Bacillen und -Streptococcen (COHN, LOEFFLER, EMMERICH), u. s. w., noch sämmtlich näherer Erforschung bedürfen, ist die unter dem Namen „Froschlaich" bekannte Gallertmasse, ihrer praktischen Bedeutung für die Rübenzuckerindustrie wegen, bereits wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Die erste derselben rührt von SCHEIBLER her (Z. 24, 309), welcher die, bei der Verarbeitung mancher Rüben, besonders unreifer oder nothreifer, häufig massenhaft und ganz plötzlich auftretenden Schleimmassen für das Plasma der Zuckerrüben erklärte (Z. 25, 112), eine Auslegung, welcher sich FELTZ im Wesentlichen anschloss (Z. 25, 109; 26, 821). Hingegen hob schon JUBERT (S. ind. 9, 9; Z. 25, 105) hervor, dass die Gallerte wesentlich als ein Product der Lebensthätigkeit gewisser Bacterien aufzufassen sei, welche SCHEIBLER zwar ebenfalls wahrgenommen, aber als secundäre Ansiedelung auf einem ihrer Entwickelung sehr günstigen Nährboden betrachtet hatte. Bestimmte Beweise für diese Behauptung erbrachten VAN TIEGHEM (J. fabr. 20, 30 und 32), sowie CIENKOWSKI (Z. 28, 1017), und ertheilten dem fraglichen Spaltpilze den Namen Leuconostoc mesenterioïdes. In ausführlicher Weise untersuchten LIESENBERG und ZOPF (N. Z. 29, 360; D. Z. 17, 904 und 1644) Leuconostoc europäischen und javanischen Ursprunges, die sich jedoch nicht als zweierlei Species erwiesen, sondern sehr nahe verwandte Varietäten, vielleicht sogar identisch sind. Der Leuconostoc, welcher nicht, wie VAN TIEGHEM annahm, ein Bacillus ist, sondern zu den Coccaceen gehört, kommt, wie es scheint, in der Natur ursprünglich in einer, von allen früheren Forschern unbemerkt gebliebenen, nackten, d. h. keine Gallerthülle besitzenden Form vor, die in Flüssigkeiten einen dünnen feinen Bodensatz, auf passenden Nährböden einen schleimigen milchweissen Belag bildet; auf günstigen, z. B. zuckerreichen Culturboden gebracht, bildet diese Form binnen 12 bis 24 Stunden die Gallerthülle aus, so dass, weil sie in ersterer Gestalt kaum sichtbar ist, die sogenannte Froschlaichform oft scheinbar überraschend und plötzlich hervortritt; ein Mittelding beider Formen,

eine eigenthümliche Schleimform, zeigt sich zuweilen unter bestimmten Bedingungen, z. B. bei Cultur auf zuckerreicher, schwach alkalischer Gelatine bei 21 bis 23°. Eine Reincultur des einheimischen Leuconostoc (aus Saalewasser) zu erzielen, gelang durch 15 Minuten lange Anwendung höherer Temperatur (75° C.), welcher dieser Spaltpilz widersteht, andere, ihm hartnäckig anhaftende, aber nicht; das Aussehen der Reincultur, die sich durch Abänderung der Culturbedingungen vielfach variiren lässt, — von kleinen glasglänzenden Gallertpünktchen, bis zu mächtigen centimeterdicken Wucherungen —, ist ein sehr charakteristisches und von dem anderer Spaltpilz-Reinculturen völlig verschiedenes. Das Temperatur-Optimum des Leuconostoc liegt bei 30 bis 35°; bei 9 bis 11° tritt die Entwickelung nicht, bei 14 bis 15° erst nach 4 bis 5 Tagen ein, und bei 40 bis 43° hört das Wachsthum auf. Feuchte Hitze tödtet die gallertige Leuconostoc-Form erst bei 87 bis 88°, die nackte bei 83,5 bis 86,5° C., so dass also die Gallert-Membran grössere Widerstandsfähigkeit zu verleihen scheint; trockener Hitze widersteht der Leuconostoc noch bei 100° C. 5 Minuten lang. Zellen aus älteren Culturen werden schon bei 76° getödtet; altes Culturmaterial wird aber bereits bei gewöhnlicher Temperatur allmählich ganz keimungsunfähig. Jedenfalls besitzt also der Leuconostoc eine ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit gegen höhere Wärmegrade, wie auch die Beobachtung HERZFELD's (Z. 41, 45) bestätigt, welcher lebende Colonien desselben in den Uebersteigern von Verdampfapparaten antraf, woselbst sie dauernd einer Temperatur von 50° C. und darüber ausgesetzt waren.

Sauerstoffabschluss begünstigt, nach LIESENBERG und ZOPF, das Gedeihen des Leuconostoc, doch ist freier Luftzutritt auch nicht störend; Zusatz relativ grosser Mengen Chlorcalcium (3 bis 5 Proc.), Kochsalz (1 bis 3 Proc.), Natronsalpeter (1 Proc.), und Carnallit (1 bis 3 Proc.), fördert Wachsthum und Assimilation desselben ganz ausserordentlich; durch 0,5 Proc. Fluorammonium oder Fluornatrium wird indessen, nach WINTER (D. Z. 18, 1585), sein Gedeihen selbst im rohen Zuckerrohrsaft, der sonst einen trefflichen Nährboden bildet, völlig verhindert. Traubenzucker vergährt der Pilz unter beträchtlicher Gallertbildung, jedoch ohne merkliche Gasentwickelung, die erst beim Hinzufügen der genannten Nährstoffe hervortritt; zugleich entsteht viel Milchsäure, deren Anhäufung aber der Gallertbildung hinderlich ist, weshalb diese begünstigt wird, wenn man kohlensauren Kalk zusetzt und

Luft durchleitet. Aus anderen Zuckerarten (siehe bei diesen) wird zwar auch Säure, Gas, oder beides gebildet, aber keine Gallerte, woraus abermals zu entnehmen ist, dass diese beim Leuconostoc kein Gährungs-, sondern ein Assimilations-Product vorstellt, welches nur unter ganz bestimmten Umständen auftritt, so dass von einer eigentlichen schleimigen Gährung hier nicht die Rede sein kann.

Der wesentliche Bestandtheil der Gallerte ist nicht Cellulose, wie DURIN und VAN TIEGHEM (a. a. O.) angaben, sondern das von SCHEIBLER (Z. 24, 309) entdeckte Dextran, welches dieser Forscher für identisch mit dem, schon früher von DESFOSSE und PÉLIGOT (1843), TILLEY und MACLOGAN (P. M. 1846, 28), KIRCHER (A. 31, 337), und BRÜNING (A. 104, 197) untersuchten Gummi $C_6H_{10}O_5$ der schleimigen Gährung gewisser zuckerhaltiger Flüssigkeiten und Pflanzensäfte erkannte; vermuthlich ist übrigens das Dextran in der Zellsubstanz zahlreicher Gährungserreger enthalten, wie es sich denn z. B. auch (neben viel Mannan) in jener der gewöhnlichen Hefe vorfindet (WEGNER, Z. 40, 789; HESSENLAND, Z. 44, 671), so dass sein Auftreten jedenfalls keinen Rückschluss auf die Entstehung gerade durch Leuconostoc gestattet (HERZFELD, Z. 40, 789). Im sogenannten Froschlaiche ist das Dextran in einer in Wasser unlöslichen Modification enthalten, welche aber durch Kochen mit Alkalilauge oder Kalkmilch, und Fällen der mit Kohlensäure gesättigten und nach der Filtration sorgfältig mit Salzsäure neutralisirten Flüssigkeit mittelst Alkohol, ganz oder grösstentheils in eine lösliche übergeführt wird. Wiederholt mittelst Salzsäure und Alkohol gereinigt, mit absolutem Alkohol gefällt ausgeknetet und digerirt, und schliesslich in der Wärme über Schwefelsäure getrocknet, bildet das Dextran eine völlig neutrale, weisse, amorphe Masse der Formel $C_6H_{10}O_5$; es löst sich allmählich in Wasser, oder quillt vielmehr damit zu einer klebrigen opalisirenden Flüssigkeit, aus der es durch Alkohol gänzlich, durch Holzgeist nach KOYDL (Ö. 20, 700) nur theilweise, als elastische fadenziehende Masse gefällt wird. Dextran ist unlöslich in Zuckerlösung, Kupferoxydammoniak, Eisessig, und Sodalösung, zuweilen aber löslich in kalter, verdünnter Natronlauge (WINTER); das Drehungsvermögen beträgt nach SCHEIBLER $\alpha_j = + 223^0$, nach BUNGE (Z. 29, 1037) $\alpha_j = + 221{,}5^0$ und $\alpha_D = + 200{,}5^0$, nach WINTER $\alpha_D^{20} = + 199^0$, nach KRAMER (M. 10, 467) $\alpha_D = + 195^0$, nach BÉCHAMP (C. r. 93, 2; Z. 31, 852) $\alpha_j = + 223{,}7^0$ bei $21^0$ C., $\alpha_j = + 227{,}7^0$ bei

24° C., $\alpha_j = + 219{,}8°$ bei 38° C. Die von WEGNER (Z. 40, 789) angegebene Zahl $\alpha_D = + 285{,}7°$ (für die einprocentige Lösung) bezieht sich nicht auf Dextran, sondern auf Hefengummi, das nach HESSENLAND (a. a. O.) auch viel Mannan enthält. In kalter concentrirter Schwefelsäure, oder in warmer verdünnter, löst sich das Dextran auf, und geht beim Kochen mit letzterer, oder beim Erhitzen im Einschlussrohre auf 120 bis 125°, zunächst in mehrere, nicht gährungsfähige Dextrine, und sodann quantitativ in Glykose über. DÄUMICHEN (Z. 40, 701) erzielte mittelst verdünnter Schwefelsäure, im Wasserbade, binnen zwei Tagen nur geringe, im Salzbade unter Druck aber schon binnen 6 Stunden völlige Verzuckerung; andere starke Säuren wirken ebenso. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhielt SCHEIBLER ausschliesslich Oxalsäure, DÄUMICHEN Oxalsäure und Zuckersäure, BAUER (Z. 32, 886) auch Trioxybuttersäure und Aposorbinsäure. Aus der Lösung des Dextrans in Kalilauge fällt Alkohol eine flockige, käsige, an der Luft unbeständige Kaliumverbindung, die frisch gefällt in Wasser löslich, bei 100° getrocknet aber spröde, hornartig, und nur mehr wenig quellbar ist (DÄUMICHEN, a. a. O.). In concentrirter Lösung wird das Dextran nach KRAMER durch Barytwasser, nach LIPPMANN durch überschüssiges Strontianhydrat gefällt, und findet sich daher massenhaft in den Restlaugen der Melasseentzuckerung mittelst Strontian (KOYDL, Ö. 20, 700); in verdünnter Lösung setzt Barytwasser nur eine ölige Schicht ab (SCHEIBLER, a. a. O.). Mit Bleizucker entsteht in der Kälte allmählich, beim Erhitzen sofort eine milchige Trübung (WEGNER, a. a. O.), mit Bleiessig in concentrirter Lösung ein weisser voluminöser Niederschlag; alkalische Kupferoxydhydratlösung setzt nach WINTER hellblaue, schleimige, in viel Wasser lösliche Flocken ab, FEHLING'sche Lösung wird aber nicht reducirt. Rauchende Salpetersäure ergiebt, nach SCHEIBLER, eine amorphe, in Alkohol lösliche Nitroverbindung. Das Triacetat $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ erhielten DÄUMICHEN sowie WINTER als weisse, amorphe, in Wasser, kaltem Alkohol, und Aether unlösliche, in kaltem Eisessig und heissem Alkohol ziemlich, und in heissem Chloroform und Aceton leicht lösliche, unterhalb 100° gallertig erstarrende Masse vom Schmelzp. 250°, das Tribenzoat $C_6H_7(C_7H_5O)_3O_5$ als weissen, glashellen, amorphen, in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, und Aether unlöslichen, in Anilin, heissem Nitrobenzol, heissem Chloroform, und siedendem Eisessig löslichen, nicht reducirenden Niederschlag,

vom Schmelzp. 210 bis 220°; die Präparate beider Forscher zeigten jedoch in einigen Eigenschaften kleine Abweichungen, vermuthlich weil das Ausgangsmaterial verschieden war.

Das Dextran ist nicht dialysirbar und häuft sich daher bei der Osmose der Rübenzuckermelassen zuweilen derartig an, dass scheinbare Reinheiten von 112 und darüber gefunden werden (KOYDL, a. a. O.); es lässt sich aber auch in Säften und Melassen aus Zuckerrohr nachweisen (WINTER, Z. 38, 789; D. Z. 15, 537), in denen es bereits VAUQUELIN bemerkte, wie aus dessen Beschreibung unverkennbar hervorgeht. Dass sein Auftreten dort auf Gährungsvorgänge zurückzuführen sei, ist wohl unbestritten; hingegen ist SCHEIBLER's Ansicht, dass Dextran doch auch zu den ursprünglichen protoplasmatischen Stoffen der Zuckerrübe gehöre, und sich in der unreifen Rübe fertig gebildet in Form kleiner Tröpfchen vorfinde, — ähnlich wie dies nach GARDINER (Centr. 88, 450) bei anderen Pflanzenschleimen der Fall ist, — mit Rücksicht auf die nahe Verwandtschaft zur Glykose, sowie auf gewisse praktische Beobachtungen, wie die von FELTZ (a. a. O.), vorerst doch nicht ganz von der Hand zu weisen, zum Mindesten so lange eine entscheidende experimentelle Widerlegung fehlt. Wie indess HERZFELD bemerkt, ist der positive Beweis für SCHEIBLER's Behauptung, etwa durch Isolirung von Dextran aus Leuconostocfreiem Rübensafte, bisher ebenfalls nicht geführt worden, und dürfte auch grosse Schwierigkeiten bieten.

Oxydationsgährung. Unter dem Einflusse des auf Blüthen und Früchten vorkommenden Spaltpilzes Micrococcus oblongus unterliegt der Traubenzucker einer eigenthümlichen Oxydationsgährung, und liefert dabei Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$ (BOUTROUX, C. r. 91, 236); ein ähnlicher Mikrococcus vergährt die Glykose bei 35° und in Gegenwart von viel Calciumcarbonat, sowie auch die Glykonsäure bezw. deren Kalksalz, zu Oxyglykonsäure $C_6H_{12}O_8$ (BOUTROUX, C. r. 102, 924). Diese giebt, nach MAUMENÉ (C. r. 102, 1038) ein schön krystallisirtes Kalksalz, $(C_6H_{11}O_8)_2 . Ca + H_2O$, ein ebensolches Strontiansalz, und eine Cadmiumverbindung $(C_6H_{11}O_8)_2 . Cd$, und ist mit der von ihm bei der Oxydation des Rohrzuckers (siehe bei diesem) erhaltenen Hexepinsäure isomer, wahrscheinlich sogar identisch; bei 15° C. lösen 100 Thle. Wasser 0,079, 0,35, und 1,51 Thle. der genannten drei Salze. Zu Glykonsäure wird der Traubenzucker auch von Bact. aceti oxydirt (BROWN, S. 49, 172 und 51, 638; BEYERINCK, Centr. 92, 635), sowie durch Bact. xylinum (BROWN, S. 49, 432

und 50, 463); die angebliche gleichzeitige Vergährung desselben zu Cellulose beruht wohl auf irrthümlicher Auffassung, denn die sogenannte Cellulose scheint auch hier nur ein Assimilationsproduct der Spaltpilze zu sein, und besteht nach HANSEN (Centr. 94 b., 920) vermuthlich nur aus der gallertigen, ja knorpeligen, und zähen Membran dieses Pilzes.

Das Auftreten von Aldehyd bei gewissen Gährungsprocessen, z. B. durch Monilia albicans (LINOSSIER, Bl. III, 4, 697), Bac. suaveolens (SCLAVO und GOSSIO, Centr. 91 b., 253), und andere. kann nicht als Folge einer eigentlichen Oxydationsgährung angesehen werden, um so mehr als bei diesen Gährungen auch Alkohol gebildet wird, dessen weitere Oxydation vermuthlich erst die Entwickelung von Aldehyd bedingt.

Ob verschiedene Arten von Bact. aceti und Bact. pastorianum auch die Glykose unmittelbar in Essigsäure überzuführen vermögen, ist bisher nicht durch besondere Untersuchung festgestellt. darf aber, nach den Erfahrungen von PASTEUR, HANSEN, und ZOPF, als wahrscheinlich gelten (Centr. 94 b., 921).

In grösserer Menge tritt Essigsäure, neben Alkohol und Aethylacetat, auch bei der Vergährung der Glykose durch den Schimmelpilz Thielaviopsis aethaceticus auf, den WENT (D. Z. 18, 1392) als gefährlichen Schädling des Zuckerrohres ermittelte; das erste Stadium der Gährung ist von der Entwickelung charakteristischer, höchst intensiv und angenehm aromatisch riechender Ananasäther begleitet. Vermuthlich ist auch die sogen. Ananashefe von KAYSER (Centr. 92, 483) ein Schimmelpilz verwandter Gattung.

Oxalsäure bilden aus Glykose eine ganze Anzahl zu verschiedenen Klassen gehöriger Pilze, z. B. Aspergillus niger (WEHMER, Bot. 9, 163; CALMETTE, Centr. 92, 633), Sclerotium sclerotiorum (DE BARY), Bacillus oxalaticus Zopfii (MIGULA, Ch. 18, R. 277), sowie der im Baumwollsaatmehl vorkommende Saccharomyces Hansenii (ZOPF, Bot. 7, 94); letzterer ist sehr widerstandsfähig, er verträgt eine Kälte von —87° mehrere Stunden lang, und wird durch feuchte Wärme erst bei 75 bis 80°, durch trockene sogar erst bei 100 bis 105° getödtet. Nach WEHMER (A. 269, 383) hat man jedoch im Allgemeinen die Oxalsäure nicht als aus einem bestimmten Substrate hervorgehend aufzufassen, sondern als ein Product des Stoffwechsels, besonders der Athmung, dessen Auftreten in hohem Grade von veränderlichen äusseren Bedingungen abhängt, und welches, wenn diese günstig sind, von vielen

Flechten, Mucorineen, Basidiomyceten, und Ascomyceten ausgeschieden wird.

Eine sehr bemerkenswerthe Oxydationsgährung ist die sogen. Citronensäure-Gährung, welche durch die Schimmelpilze Citromyces Pfefferianus und Citromyces glaber, deren Sporen in der Luft vorkommen, eingeleitet wird, bei 10 bis 12° nur sehr allmählich, bei 15 bis 20° aber viel rascher fortschreitet, und unter starkem Verbrauche von Sauerstoff (20 Liter auf 100 g Glykose) den Traubenzucker gemäss der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + 3O = 2H_2O + C_6H_8O_7$ in Citronensäure überführt. Man erhält von dieser bis 50 Proc. des Zuckers, und 10 bis 12, ja selbst bis 20 Proc. der Lösung; durch fremde Säuren, namentlich schon durch Spuren Mineralsäuren, wird jedoch die Entwickelung dieser Pilze sogleich unmöglich gemacht, ebenso auch durch das Vorhandensein anderer Gährungserreger, z. B. Hefen, Milch- und Buttersäure-Bacterien. Dagegen begünstigen kleine Mengen Chloride das Gedeihen der Pilze, und in Gegenwart von kohlensaurem Kalk werden andauernd reichliche Mengen von Calciumcitrat abgeschieden (Wehmer, C. r. 117, 332; Chz. 17, 1180; Bot. 11, 333).

Nach Spitzer (Centr. 94 b., 954) und Salkowski (Centr. 95, 284) enthalten auch thierische Gewebe, z. B. Milz und Leber, und in minderer Menge Pankreas, Niere, und Muskelfleisch, gewisse Enzyme, die den Traubenzucker zu oxydiren vermögen; doch ist Näheres über diesen Vorgang nicht bekannt.

Sonstige Spaltpilzgährungen. Ausser den angeführten Gährungsvorgängen sind noch eine grosse Anzahl anderer, zumeist durch Schizomyceten verursachter bekannt, über deren Mehrzahl es jedoch noch an eingehenden Beobachtungen fehlt, weshalb nur die wichtigsten derselben kurz besprochen werden sollen.

Es liefern z. B. die Bacterien der Fäces Propion-, Essig- und etwas Ameisensäure (Brieger, H. 8, 306; 9, 443); die Mikroben des Dünndarmes, z. B. Bac. ilei und Bact. coli, Alkohol, höhere Alkohole, Essig-, Bernstein- und Milchsäure, Kohlensäure, und Wasserstoff (Nencki und Sieber, Centr. 91 b., 387; Frey, Centr. 90, 833; Smith, Centr. 92, 634); die Pneumonie-Bacillen Alkohol-, Essig-, Bernstein- und etwas Ameisensäure, Kohlensäure und Wasserstoff (Brieger, a. a. O.; Frankland, N. 63, 136); die Diphtherie-Bacillen Ameisen-, Milch- und Bernsteinsäure (Dzierzgowski, Centr. 92 b., 928); die Bacillen des Rauschbrandes normalen Butylalkohol und normale Buttersäure (Nencki und

SIEBER, M. 10, 532); die Bacillen des malignen Oedems Alkohol, Ameisen-, Butter- und Milchsäure (KERRY und FRÄNKEL, M. 11, 269); die Bacillen des Puerperalfiebers Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff (ARLOING, C. r. 101, 820); Bac. strumitis Milch- und Bernsteinsäure (KUNZ, M. 9, 363).

Es liefern ferner: Granulobacter butyricum (der auf den meisten Getreidearten, allein aber nur auf einigen Arten Gerste vorkommt, rein anaërob ist, und durch kurzes Aufkochen nicht getödtet wird), normalen Butylalkohol, weder Buttersäure, noch eine andere flüchtige Säure, aber viel Kohlensäure und Wasserstoff, anfangs im Verhältnisse 1:4, später, — wobei die anfängliche Stäbchenform in eine anscheinend ganz andere, Clostridium-ähnliche übergeht —, im Verhältnisse 5:1 (BEYERINCK, Centr. 93b., 637 und 690; 94, 963); Bac. suaveolens Alkohol, Aldehyd, Ameisen-, Essig-, Butter-, Valeriansäure, und Aether letzterer Säuren (SCLAVO und GOSIO, Centr. 91b., 253); Bac. orthobutylicus (aus dem Erdboden) bis 20 Proc. normalen Butylalkohol, Buttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, Wasserstoff, und wie es scheint etwas Linksmilchsäure (GRIMBERT, Chz. 17, R. 169); Bac. amylocymicus Alkohol, Amylalkohol, Essigsäure, Buttersäure, Kohlensäure, und Wasserstoff (PERDRIX, Chz. 15, R. 254); Bac. aethaceticus und Bac. aethacetosuccinicus, die im Schafmiste vorkommen, Alkohol, Essigsäure, Bernsteinsäure, und Ameisensäure, welche letztere sich bei Luftabschluss anhäuft, bei Luftzutritt aber in Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt (FRANKLAND und FOX, N. 60, 187 und 65, 213; FRANKLAND und FREW, N. 65, 82; Centr. 93, 47); Bac. aërogenes lactis Alkohol, höhere Alkohole, Milchsäure und Bernsteinsäure (FREY, Centr. 90, 833), u. s. f., u. s. f.

Gewisse Spaltpilze lassen Sumpfgas entstehen (TAPPEINER, Pf. 49, 477), andere viel Wasserstoff und Kohlensäure, z. B. Bac. levans aus Sauerteig (LEHMANN, Chz. 18, R. 97; WOLFFIN, Chz. 18, R. 276), und Bac. corticalis aus Fichtenrinde (HAENLEIN, D. 275, 209), noch andere, z. B. Bac. cyanogenus, verschiedene Farbstoffe, die sich jedoch nach GESSARD (Centr. 92, 635) nur in Gegenwart freier Säuren entwickeln; dass es auch solche geben soll, welche Pektinstoffe abscheiden (BATTUT, S. ind. 32, 285), darf jedoch als durchaus unwahrscheinlich bezeichnet werden. Zahlreich ist die Klasse der Leuchtbacterien, z. B. Photobacterium Pflügeri, Fischeri, phosphorescens, luminosum, balticum, indicum, javanense u. s. f., welche meist auf Seefischen vorkommen, den Traubenzucker in Gegenwart von Nährstoffen, bei nicht zu niedriger Temperatur

und reichlichem Sauerstoffzutritte, unter lebhafter Lichtentwickelung vergähren, und dabei gleiche Theile Kohlensäure und Wasserstoff entwickeln, die jedoch vermuthlich erst durch Zersetzung primär gebildeter Aldehyde oder Aldehyd-artiger Körper entstehen (Beyerinck, Centr. 89, 81 und 91, 225; Eykman, Centr. 93, 104).

Ob auch die von Horace und Horton (Bl. Ass. 11, 529; Am. 16, 809) beobachtete, mit starker Gasentwickelung verbundene, angebliche Gährung höchst concentrirter Glykosesyrupe, Spaltpilzen zuzuschreiben sei, ist nicht bekannt.

Wesen der Gährung. Ueber Ursache und Verlauf der Gährung, besonders der alkoholischen, als der bestbekannten, sind zahlreiche Theorien aufgestellt worden, von denen hier nur die wichtigsten kurz erwähnt werden können.

Liebig fasste die Gährung als eine moleculare Bewegung auf, die ein in chemischer Zersetzung begriffener Körper auf andere Stoffe, deren Elemente nicht sehr fest zusammenhängen, übertrage. Sobald indessen die Hefe als Pflanze erkannt war, konnte man weder sie selbst, noch ihre wesentlichen Bestandtheile, z. B. das Eiweiss, weiterhin als in Zersetzung begriffen ansehen; auch gelang es weder, eine analoge Spaltung des Zuckers durch andere leicht zersetzbare Stoffe, z. B. Ammoniumnitrat oder Wasserstoffsuperoxyd, zu bewirken (Dumas), noch vermochte man, der von Traube 1858 und Berthelot 1860 vorgeschlagenen Modification gemäss, ein die alkoholische Gährung bewirkendes lösliches oder unlösliches Enzym aus der Hefe zu isoliren, selbst nicht wenn man sie durch die energischesten Mittel fast aller löslichen Bestandtheile beraubte (Béchamp, C. r. 88, 866; Ray-Pailhade, C. r. 118, 301). Infolge dessen vermochte sich Liebig's Lehre gegen Pasteur's, auf zahlreiche gründliche Versuche gestützte Fermenttheorie, nicht auf die Dauer zu behaupten. Pasteur ging bei der Erklärung der Ursache der Gährung von der Annahme aus, dass alle Pflanzen, demnach auch die niederen Pilze, zu ihrem Leben Sauerstoff bedürften; nur eine einzige Gruppe niederer Pilze zeige in dieser Richtung ein besonderes Verhalten: denn während alle anderen Pilze bloss freien Sauerstoff benutzen könnten, so sollen die Hefenpilze, die ebenfalls bei Zutritt freien Sauerstoffes am kräftigsten gedeihen, bei Mangel desselben gewissen leicht zersetzbaren organischen Verbindungen auch deren gebundenen Sauerstoff zu entziehen, und davon zu leben vermögen; indem nämlich von den beiden Hauptquellen

lebendiger Kraft, Spaltung und Oxydation, die eine (die Oxydation) bei Mangel an freiem Sauerstoffe versiege, müsse die andere (die Spaltung) desto energischer ausgenutzt werden, falls das Leben der Zellen erhalten bleiben solle. Es ergiebt sich hieraus, dass die Hefenzellen jedesmal dann Gährung erregen müssen, wenn es ihnen an freiem Sauerstoffe mangelt; und da die Hefe während der Gährung wächst und sich vermehrt, so wäre diese nur das Resultat des Stoffwechsels der Hefenpilze, demnach ein rein physiologischer Process.

Diese Theorie, welcher NENCKI (Centr. 87, 772) den Vorzug zuschreibt, dass sie, mit Hülfe der durch die Hefe bewirkten Sauerstoff-Entnahme aus dem Zucker, das gleichzeitige Auftreten von Reductions- neben den Oxydations-Producten erkläre, hält aber in ihren wesentlichsten Punkten dem Experimente gegenüber nicht Stand. Es zeigt sich zunächst, dass die Producte der Gährung fast genau die nämliche Menge Sauerstoff enthalten, wie das Gährungsmaterial selbst (BERTHELOT, C. r. 88, 18), so dass dieses keinen, oder nur ganz wenig Sauerstoff an die Hefenzellen abgegeben haben kann (SCHÜTZENBERGER und DESTREM, C. r. 88, 287). Es hört ferner, obwohl die Hefe eine Zeit lang bei Luftabschluss bestehen kann (HOPPE-SEYLER, H. 8, 214), sobald dieser länger andauert, erst die Vermehrung und das Wachsthum, dann aber auch die Lebensfähigkeit der Hefe auf, auch wenn noch viel überschüssiger Zucker vorhanden ist, gebundener Sauerstoff also nicht mangelt (DURIN, Bl. Ass. 6, 239 und Centr. 90, 90; THYLMANN und HILGER, Centr. 89, 260; IWANOWSKY, Centr. 94 b., 635). Was endlich den freien Sauerstoff betrifft, so wird die Gährung durch die Anwesenheit, ja selbst durch die fortgesetzte lebhafte Zufuhr desselben, nicht nur nicht gehindert, wie dies PASTEUR's Theorie offenbar erwarten liesse, sondern im Gegentheile begünstigt und beschleunigt (MAYER, L. V. 16, 290 und B. 13, 1163; NAEGELI, a. a. O.; BÉCHAMP, C. r. 88, 430; POIRIER-POLÉMA, J. fabr. 30, 41 und Z. 29, 1075; HOPPE-SEYLER, Centr. 82, 641; BUCHNER, H. 9, 380; DURIN, Centr. 90, 90); die dieser Thatsache widersprechenden Angaben von DUMAS (A. ch. V, 3, 81) hat NAEGELI bei Wiederholung der betreffenden Versuche nicht bestätigen können, und auch BROWN (B. 5, 485) und BERT (C. r. 1875, 1579) fanden, dass Sauerstoff nur bei Anwendung starken Druckes nachtheilig wirkt, welcher aber nach REGNARD (C. r. 98, 745) die Hefe überhaupt schädigt. JODLBAUER zeigte (Z. 38, 308), dass der freie Sauerstoff in erster Linie das Hefenwachsthum

fördert und zu Zwecken desselben, bei reichlichem Zutritte, einen merklichen Zuckerverbrauch bewirkt; die Gährung selbst bedarf aber den freien Sauerstoff nicht, sie erfolgt z. B. auch rasch und intensiv im Wasserstoffstrome, jedoch, da in diesem keine Vermehrung möglich ist, nur so lange, als noch eine genügende Zahl kräftiger, gut ausgebildeter Hefenzellen vorhanden ist; sobald diese mangelt, steht die Gährung still. Die Vermehrung der Hefenzellen hört, wie BROWN nachwies (N. 65, 116), auch dann auf, wenn die Anzahl derselben in einer gegebenen Menge Nährlösung eine bestimmte obere Grenze erreicht hat; die Gährung wird aber in diesem Falle sehr kräftig, und gestaltet sich desto intensiver, je mehr freier Sauerstoff zugegen ist, so dass eine gewisse Menge Hefe, gleichgültig ob man die Zellen zählt oder wägt, unter sonst gleichen Umständen desto mehr Zucker in der Zeiteinheit zersetzt, je reichlicher die Luftzufuhr erfolgt (BROWN, S. 1892, 369). Diese Versuche bestätigen den schon von NAEGELI aufgestellten, und auch von SCHÜTZENBERGER (C. r. 98, 1061) bewährt gefundenen Satz, dass die Hefe zwar bis zu einem gewissen Grade, bei bereits vorhandener hinreichender Gährthätigkeit, den freien Sauerstoff entbehren kann, dass aber umgekehrt Anwesenheit und oxydirende Wirkung desselben auch wieder die Gährthätigkeit begünstigt.

Obwohl es nun, nach NAEGELI, nicht von vornherein bestritten werden soll, dass zwischen normaler Athmung und Gährthätigkeit der Hefe eine Art Reciprocität bestehe, in dem Sinne, dass bei Unterdrückung der ersteren die letztere mehr in den Vordergrund tritt, so kann doch, allem vorher Angeführten zufolge, die Ursache der Gährung keinesfalls im Mangel an freiem Sauerstoffe liegen; hiermit fallen aber die Theorien PASTEUR's, sowie die Modificationen derselben. Zu diesen zählt besonders die Theorie BREFELD's (L. J. 1876, 308). Entgegen PASTEUR und BÉCHAMP (C. r. 65, 1036), welcher Letztere Alkohol und Kohlensäure als die, den normalen Stoffwechsel der Hefe begleitenden Excretionsproducte ansieht, behauptet nämlich BREFELD, die Gährung sei überhaupt kein physiologischer Vorgang, sondern ein pathologischer: die Hefe könne nämlich ohne freien Sauerstoff überhaupt nicht leben, und die Gährung sei daher ein krankhafter, von stetiger Abnahme der Lebensenergie begleiteter Process. Dieser Angabe widersprechen jedoch, ausser den oben angeführten Versuchen, noch die zur besonderen Prüfung derselben von NAEGELI angestellten, welche ergaben, dass Gährthätigkeit das

Gedeihen der Hefenzellen stets fördert, dass die Hefe sich desto besser entwickelt, je intensiver die Gährung ist, und dass die Menge des vergohrenen Zuckers zu der der wirkenden Hefe in geradem Verhältnisse steht; auch MACH und PORTELE fanden (L. V. 41, 261), dass der Beginn der Gährung stets mit einer besonders lebhaften und starken Vermehrung der Hefenzellen verbunden ist, und zwar bei relativ kleiner Zuckerzersetzung und Alkoholbildung, während späterhin diese zunehmen und die Neubildung von Hefe in den Hintergrund tritt.

Die Ansichten PASTEUR's und BREFELD's zu vereinigen, suchte TRAUBE (B. 7, 1767); nach ihm entwickeln sich zwar die Keime der Hefe nicht ohne freien Sauerstoff, dagegen pflanzt sich entwickelte Hefe auch ohne diesen in sonst geeigneten Medien fort. Letzteres ist allerdings richtig, denn wie zahlreiche Versuche von BERTHELOT (C. r. 88, 103), BOUSSINGAULT (C. r. 91, 373), NENCKI (Pf. 33, 1), und Anderen zeigen, kann die Hefe, bei hinreichend vorhandener Gährthätigkeit, in Medien aller Art, sogar im luftverdünnten oder luftleeren Raume vegetiren, sofern diese nur sonst die nöthigen Existenzbedingungen bieten. Man könnte hieraus schliessen, dass der Gährungsvorgang wesentlich an bestimmte vitale Functionen geknüpft sei, doch widersprechen dem zahlreiche Versuche von PASTEUR, TRAUBE (B. 8, 1384), sowie SCHÜTZENBERGER und DESTREM (C. r. 88, 593), aus denen hervorgeht, dass die Zuckerzersetzung weder mit der Entwickelung, noch mit dem Wachsthum oder der Vermehrung der Hefe unmittelbar zusammenhängt.

Nach VAN LAER (Bl. B. 7, 100; Chz. 17, R. 264), dessen Ansichten sich vielfach auch die ELION's anschliessen (Ö. 23, 401), beruht ein grosser Theil der gegen PASTEUR's Lehren vorgebrachten Einwände auf Missverständnissen, sowie auf der Verwechselung des sogen. Gährungsvermögens (d. i. des Verhältnisses zwischen zersetztem Zucker und gebildeter Hefe), mit der sogen. Gährungsenergie (d. i. die in der Zeiteinheit zersetzte Zuckermenge), welche letztere von der Natur der Hefe und von äusseren Umständen (Temperatur, Anwesenheit gewisser Nährstoffe, z. B. Phosphate), in einer, für die einzelnen Hefenvarietäten sehr charakteristischen Weise abhängt, und daher nur unter stets genau gleichbleibenden Bedingungen bestimmt werden darf. Nach VAN LAER vermag die Gährung stattzufinden: 1. mit Neubildung von Hefe; das Gährungsvermögen ist hierbei desto grösser, je vollkommener anaërob die Hefe leben kann, die Gährungsenergie

aber desto bedeutender, je reichlicher der Luftzutritt erfolgt; stets wird nur ein, durch die Umstände bedingtes Maximum an Hefe gebildet, der aber immer eine hohe Gährungsenergie zukommt; 2. ohne Neubildung von Hefe; hierbei wird durch reichliche Luftzufuhr das Gährungsvermögen und die Gährungsenergie erheblich gesteigert, besonders bei günstigen Temperatur-Bedingungen. Den Versuchen CHUDIAKOW's zufolge (L. Z. 23, 333 und 391) scheint es indessen für Gährungen, die ohne Neubildung von Hefe verlaufen, kein bestimmtes Temperatur-Optimum zu geben; je günstiger im Allgemeinen die Gährungsbedingungen für die Hefe sind, desto weniger ist der Zutritt von Sauerstoff behufs ihrer Vermehrung erforderlich, und desto weniger hemmt er auch ihre Gährthätigkeit, so dass offenbar die Wirkung des Sauerstoffes überhaupt keine constante ist, sondern von der Zusammensetzung der Lösungen, sowie vermuthlich vom Verlaufe des (durch die gesammten Verhältnisse bedingten) Stickstoffumsatzes der Hefe, in hohem Grade abhängt. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen gelangt auch BROWN (N. 70, 45), und erklärt die Deutung der Gährung im anaërobiotischen Sinne PASTEUR's, als Hungerphänomen, für unmöglich, und die Behauptung eines constanten Zusammenhanges zwischen den Mengen des zersetzten Zuckers und der gebildeten Hefe für vollkommen unzulässig. BEYERINCK wieder glaubt (Centr. 93 b., 637 und 690; 94, 963), dass die Hefe zwar weder obligat anaërobiotisch sei (wie z. B. Granulobacter butyricum), noch facultativ anaërobiotisch (wie z. B. die Milchsäure-Bacterien), wohl aber temporär anaërobiotisch: sie lebe also ohne Sauerstoffzutritt nur bei Vorhandensein einer in den Zellen gebundenen Sauerstoff-Reserve, und müsse diese, sobald eine gewisse Anzahl Zelltheilungen erfolgt ist, erneuern; dies geschehe durch einen Transport des Gährungserregers an die Oberfläche der gährenden Flüssigkeit, und zwar vermöge der, bei der Gährung stattfindenden Gasentwickelung, deren physiologische Bedeutung sich auf diese Weise erkläre.

Alle derartigen Schwierigkeiten und Widersprüche suchte NAEGELI durch Aufstellung einer neuen Gährungstheorie zu lösen, die er als molecular-physikalische bezeichnet; nach ihm besteht die Gährung in der Uebertragung von Bewegungszuständen der Atome, Atomgruppen, und Molecüle verschiedener, das lebende Plasma zusammensetzender Verbindungen (welche selbst hierbei chemisch unverändert bleiben), auf das Gährungsmaterial, wodurch das Gleichgewicht in dessen Molecülen gestört, und ein

Zerfall derselben veranlasst wird. Die verschiedene Organisation. Mischung, und Bewegung des lebenden Plasmas bedingt die verschiedenen Gährungsvorgänge, welche also weder durch wechselnde chemische Zersetzungen (nach LIEBIG), noch durch Abscheidung mannigfaltiger Enzyme, u. s. f., bewirkt werden.

Die Gährungsursache befindet sich nach NAEGELI, innerhalb des Plasmas, also im Inneren der Zelle, weshalb die Gährung an die Gegenwart der Zelle geknüpft ist; sie wirkt aber auch etwa $^1/_{50}$ mm über diese hinaus, wie dies z. B. die Entstehung des Essigäthers beweist, der sich nur dann bildet, wenn die alkoholische und die Essiggährung zugleich verlaufen, also Essigsäure und Alkohol in statu nascendi an dem nämlichen Punkte zusammentreffen, was nur ausserhalb der Zelle möglich ist. Ebenso erzeugt die gleichzeitige Vegetation der Fermente der alkoholischen, der Milch- und der Buttersäuregährung, unter Umständen Milch- bezw. Buttersäure-Aether (JACQUEMIN, C. r. 111, 56), und Mischculturen von Spaltpilzen lassen zuweilen Producte entstehen, die keiner der Schizomyceten einzeln hervorbringt; so z. B. giebt Bac. acidi paralactici aus Glykose Paramilchsäure, der Rauschbrand-Bacillus inactive Milchsäure, Essigsäure und Buttersäure, beide zusammen aber auch noch normalen Butylalkohol, — und auf solche Weise kommen vermuthlich Geschmack und Bouquet vieler Gährungsproducte zu Stande (NENCKI, Centr. 92, 537). Indem ferner die energische Gährthätigkeit eines Pilzes in der Lösung einen bestimmten Schwingungszustand erregt, kann sie auf Ernährung und Wachsthum anderer Pilze in der nämlichen Lösung erheblichen Einfluss ausüben. Dieser braucht indessen nicht stets ein schädlicher zu sein, wie NAEGELI auf Grund seiner Versuche mit Hefe und gewissen Spaltpilzen annahm, vielmehr ist neben der enantobiotischen Wirkung auch zweifellos eine symbiotische möglich, welcher gemäss die Thätigkeit bestimmter Fermente sich für die anderer als günstig prädisponirend erweist, oder zwei Fermente eine gegebene Zuckerlösung rascher und vollständiger vergähren, als jedes einzelne für sich allein (GARRÉ, Centr. 87, 1508; NENCKI. Centr. 92, 537; BEYERINCK, Centr. 93, 620). Was jedoch die Hefe im besonderen anbelangt, so stellte, in Uebereinstimmung mit NAEGELI, und entgegen MAYER (B. 16, 257), HAYDUCK zwar fest (Centr. 86, 729), dass ein schädlicher Einfluss der Spaltpilze vorliegt; dieser betrifft aber wesentlich die Sprossung, und hemmt daher die Hefe in ihrer normalen Entwickelung, während die Gähr-

kraft der einmal vorhandenen Hefenzellen fast unvermindert erhalten bleibt.

Die Zersetzung des Zuckers geschieht nach NAEGELI grösstentheils, nach KRIEGER (Centr. 93, 482) sogar ganz, ausserhalb der Zelle, und zwar vermuthlich in zwei Stadien; zuerst erfolgt eine Störung des Gleichgewichtes, welche durch die Uebertragung einer geringen Energiemenge von der Hefe auf das Zuckermolecül eingeleitet wird, sodann kommt, durch Sprengung des veränderten Molecüls, ein neuer Gleichgewichtszustand zu Stande, wobei Wärme frei wird. Der Mechanismus dieser Vorgänge ist bisher noch völlig unbekannt; nach BAEYER (B. 3, 363) und HOPPE-SEYLER (Pf. 12, 1) lagern sich die Hydroxylgruppen des Zuckers um, wodurch dieselben, unter gleichzeitiger Reduction des einen, und Oxydation des anderen Theiles jedes Molecüles, an einzelnen Kohlenstoffatomen angehäuft werden; nach RAYMAN und KRUIS (Centr. 92, 212) findet wechselweise Hydratation und Dehydratation statt, und es entstehen alkylenoxydartige Gebilde, die sich zu einer Kette umlagern, welche allen Sauerstoff an einem Ende angesammelt enthält; nach MAYER, dem sich in gewissem Sinne auch WAGNER anschliesst (B. 21, 1238), gehen H-O-Bindungen in C-O-Bindungen über, während zugleich ein beliebiger Wechsel zwischen C-H-, C-C- und H-O-Bindungen eintreten kann, falls hiermit keine erhebliche Arbeitsleistung verknüpft ist, — und allein bei der Oxydationsgährung bilden sich neue C-O-Bindungen auf Kosten des von aussen kommenden Sauerstoffes; nach DONATH (Centr. 95, 158) veranlasst der lockere (nicht in Hydroxylform) gebundene Wasserstoff der Fermente, vermöge einer gewissen Affinität zwischen diesen und dem Gährungsmateriale, einen Uebergang anhydrisch oder äthylenoxydartig gebundenen Sauerstoffes in Hydroxylbindung, wobei Wärme frei wird; nach DETMER zerfallen die stickstofffreien Dissociationsproducte der physiologischen Elemente der Gährungserreger infolge der Bewegung ihrer Atome, die stickstoffhaltigen Zersetzungsproducte verbinden sich mit gewissen Producten jenes Zerfalles zu neuen physiologischen Elementen, diese zerfallen abermals, u. s. f.; nach WLADIMIROFF (Z. Ph. 7, 529) und TAMMANN (Z. Ph. 8, 689) spielt der abnorme osmotische Druck, welcher allen Zellen mit stark abbauender Thätigkeit eigen sein soll, eine wichtige Rolle, u. s. w., u. s. w. Alle diese Hypothesen sind offenbar noch unzureichend, auch vermögen sie, wie ZOPF richtig hervorhebt, nicht zu erklären, warum und wie das Plasma eigentlich wirkt; diese Frage auf solche Weise ge-

stellt, ist aber freilich überhaupt transcendent, denn in letzter Linie sind Ursache und Wesen aller Naturerscheinungen gleich unerklärbar.

Dass der Zusatz zahlreicher Stoffe die Gährung stört oder unterdrückt, ist, nach NAEGELI, sowie nach LÖW (Centr. 93 b., 759), hauptsächlich der Störung oder Unterdrückung der normalen plasmatischen Bewegungszustände zuzuschreiben; dass letztere immerhin relativ schwach sind, und über sehr enge Grenzen nicht ausserhalb der Zellen hinausreichen, zeigen die Beobachtungen von DUMAS und von HELMHOLTZ (J. pr. I, 31, 429), wonach die Gährung sich durch capillare Verbindungsröhren nicht fortpflanzt, trennende Membranen, auch wenn sie, wie Collodiumhäutchen, die Diffusion gestatten, nicht zu überschreiten vermag, ja beim sorgfältigen Uebereinanderschichten specifisch schwerer und leichter Zuckerlösung nicht einmal spurenweise über die Grenze der Hefen-haltigen Flüssigkeit hinausgeht. Ferner können Zusätze die Gährung dadurch stören oder unterdrücken, dass sie chemische Veränderungen, also z. B. Zersetzungen oder Fällungen, der plasmatischen Stoffe verursachen (MANN, Centr. 95, 93); besonders kommt hier nach LÖW (Pf. 40, 437), die labile Aldehydnatur des activen Albumins in Frage, und es wirken daher jene Stoffe besonders schädlich, die entweder Aldehyd- und Keton-Gruppen binden, wie z. B. Hydroxylamin, Diamid, u. dergl. (LÖW, B. 23, 3203), oder lösliche Albuminate fällen, wie z. B. Alkohol, Metallsalze, u. dergl., oder endlich tiefgehende Zersetzungen hervorrufen, wie z. B. starke Säuren, Chlor u. dergl.

Nach LÖW (J. pr. II, 33, 321 und Z. 36, 347; Centr. 92, 444), dessen Lehren sich auch die von HUEPPE (Centr. 88, 796) und BEYERINCK (Centr. 92, 446) anschliessen, enthalten gährungstüchtige Pilzzellen zwei Arten Protoplasma, von denen eine die specifisch biologischen Thätigkeiten ausübt, also Zellwandbildung, Wachsthum, Sporenbildung, die andere aber die Gährungswirkungen, deren Zweck es ist, neue Atomcomplexe zum Aufbaue des Eiweisses zu gewinnen; die Functionen dieser beiden Arten Protoplasma verhalten sich also ähnlich zu einander, wie die des farblosen und des Chlorophyll-führenden Plasmas bei den höheren Pflanzen. Lebens- und Gährfähigkeit sind keineswegs identisch, und zahlreiche Einflüsse der verschiedensten Art, z. B. schon Temperaturveränderungen innerhalb enger Grenzen, heben zwar die letztere auf, berühren aber die erstere nicht im Geringsten: durch weit getriebene Züchtung kann sogar reine Hefe das Ver-

mögen, mit Nährstoffen versetzte Zuckerlösung in Gährung überzuführen, ganz oder fast ganz verlieren (DÜNNENBERGER, Z. ang. 1, 500), auch büsst sie, bei Züchtung unter gewissen Umständen, die Fähigkeit der Sporenbildung, sowie das Gährvermögen mehr oder weniger ein (HANSEN); ebenso nimmt z. B. die Gährthätigkeit des Bac. acidi paralactici immer weiter ab, je länger man ihn auf festen Nährböden cultivirt (NENCKI, Centr. 90, 885). Aus allen diesen Umständen schliesst LÖW, dass sich aus dem Protoplasma eine bestimmte Partie herausdifferenzirt hat, die mit der Gährungsfunction betraut ist, und die unter bestimmten Bedingungen absterben kann, ohne dass das übrige Plasma mit angegriffen wird. Hiernach wäre das Gährungsvermögen als eine erworbene Eigenschaft zu betrachten, und den Ausgangspunkt derselben kann man in der intramolecularen Athmung sehen, welche, wie PFLÜGER zeigte, bei kräftig innerhalb einer Wasserstoff- oder Stickstoff-Atmosphäre vegetirenden Pilzen unter starker Entwickelung von Kohlensäure stattfindet, die aus den Molecülen der Zellsubstanz abgespalten wird. Allerdings läugnet CHUDIAKOW (L. J. 23, 333 und 391), dass es bei Hefen und Schimmelpilzen eine sogen. intramoleculare Athmung gebe, die vielmehr nur dann scheinbar zu Tage treten soll, wenn gleichzeitig Bacterien vorhanden sind, oder wenn das Hefenplasma noch Zucker enthält; das Glykogen soll, entgegen den bisherigen Annahmen, nicht die Substanz sein, die bei der Selbstgährung zersetzt wird, da die verschiedensten Hefenarten nicht nur thierisches und Hefen-Glykogen weder assimiliren, noch ausserhalb der Zelle hydrolysiren, sondern sogar durch dessen Gegenwart in ihrer Entwickelung gehemmt werden (KOCH und HOSAEUS, Chz. 18, R. 228), — eine Ansicht, die sich mit jener CREMER's (Biol. 31, 183 und 211; Z. 44, 480 und 497), dass die Hefe eigentlich nur Traubenzucker vergähre, und alle anderen gährungsfähigen Zuckerarten zunächst in Glykogen, und dann in Glykose umwandle, nicht vereinigen lässt. Ist nun auch fraglos der Begriff der intramolecularen Athmung noch keiner strengen Definition, und Eingrenzung fähig, und bleiben auch, wie IWANOWSKY (Centr. 94 b., 635) gezeigt hat, tiefgreifende Unterschiede zwischen der Athmung der höheren Pflanzen und der intramolecularen Athmung bestehen, so liegen doch bisher keine genügenden Gründe vor, um eine, durch anscheinend genaue Untersuchungen zahlreicher Forscher bestätigte, und als Erklärungsprincip höchst werthvolle Anschauungsweise, ohne zureichenden Ersatz fallen zu lassen.

Auch ist der Uebergang von der Athmung zur Gährung keinesfalls, wie DIAKONOW (Centr. 87, 1380) behauptete, als ein plötzlicher anzusehen, indem etwa beide Processe sich nothfalls gegenseitig vertreten, vielmehr führen nach PFEFFER und REINKE (Centr. 87, 1381) zahlreiche gradweise Abstufungen von der intramolecularen Athmung bis zur intensivsten Gährung; muss nun auch beim heutigen Stande unseres Wissens darauf verzichtet werden, die einzelnen Stadien dieses Ueberganges näher zu kennzeichnen, ja nur hypothetisch anzudeuten, so ist doch andererseits zuzugestehen, dass sich hier ein Weg zeigt, geeignet, zur naturgemässen Erklärung der Gährungserscheinungen beizutragen, und diese merkwürdigen Vorgänge, welche bis vor Kurzem völlig isolirt dazustehen schienen, dem Verständnisse näher zu führen.

## 6. Die Verbindungen der Glykose.

### a) Verbindungen mit Säuren, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Phenolen u. s. f.; Aether.

Glykose-Monosulfosäure. Löst man unter Vermeidung jeder Erwärmung 1 Thl. Glykose in 1,5 Thln. kalter concentrirter Schwefelsäure auf, so entsteht nach SALOMON (N. Z. 11, 147) ohne jede Schwärzung Glykose-Monosulfosäure, $C_6H_{12}O_6 . SO_3$, die schon beim Verdünnen wieder zerfällt, und ein wasserlösliches Baryumsalz bildet. PÉLIGOT (A. ch. II. 67, 108) giebt der Säure die Formel $(C_6H_{12}O_6)_4 . SO_3$ und erwähnt, dass sie sehr unbeständig sei, sich schon bei geringem Erwärmen zersetze, und mehrere in Wasser lösliche Salze von nicht näher bekannter Zusammensetzung gebe; nach HÖNIG und SCHUBERT (M. 6, 746; 7, 474) erhält man überhaupt kein einheitliches Product, sondern die Schwefelsäure wirkt unter Wasserabspaltung condensirend, und das Ergebniss dieses Vorganges sind die bereits weiter oben angeführten verschiedenen Aethersäuren.

Glykose-Trisulfosäure, $C_6H_{12}S_3O_{15} = C_6H_9(HSO_3)_3O_6$, entsteht bei längerem Stehen einer Lösung von Glykosetetrasulfosäure (s. diese); sie hat das Drehungsvermögen $\alpha_D = +43{,}2^\circ$ bei $c = 11$, und bildet eine Reihe krystallisirbarer Salze, z. B. $(C_6H_9S_3O_{15})_2 . Ba_3 + 2H_2O$ (CLAËSSON, J. pr. II, 20, 1). In wässeriger Lösung mit Salpetersäure behandelt, giebt diese Sulfosäure des Traubenzuckers, ebenso wie die übrigen, viel Oxalsäure, ganz so wie die Cellulose-Sulfosäuren nach LIPSCHÜTZ

(B. 24, 1191); ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugt auch eine leicht weiter oxydirbare Sulfosäure, die hierbei viel Weinsäure liefert, während von dieser fast nichts entsteht, wenn man Salpetersäure allein, oder Kaliumnitrat und Schwefelsäure verwendet (NAQUET, Z. ang. 1892, 529).

Glykose-Tetrasulfosäure, $C_6H_{12}S_4O_{18} = C_6H_8(HSO_3)_4O_6$. Das Chlorid dieser Säure, $C_6H_{11}ClS_4O_{17}$, scheidet sich bei längerem Stehen einer Lösung von Glykose in Chlorsulfonsäure $SO_2{<}^{OH}_{Cl}$ aus, bildet sehr zerfliessliche Prismen, hat das Drehungsvermögen $\alpha_D = +71{,}8^0$ bei c = 4,4, und löst sich in warmem Wasser unter Zersetzung und Regeneration von Glykose. Behandelt man dieses Chlorid mit kaltem Wasser, so entsteht die freie Säure, welche sehr unbeständig ist, die Drehung $\alpha_D = +51$ bis $52^0$ zeigt, und ein Baryumsalz $C_6H_8Ba_2S_4O_{18} + 5H_2O$ giebt, das ein weisses, hygroskopisches Pulver darstellt, sich an der Luft schon in der Kälte, rascher bei $80^0$ schwärzt, und in Wasser löslich, in starkem Alkohol aber unlöslich ist (CLAËSSON, a. a. O.; SCHMIDT und ROSENHEK, B. 17, 2456).

Nitro-Glykose. Trägt man in ein erkaltetes Gemisch von zwei Vol. concentrirter Schwefelsäure und zwei Vol. concentrirter Salpetersäure langsam Glykose ein, löst die teigige Masse in Aether-Alkohol, und giesst unter Umrühren in viel kaltes Wasser, so erhält man Nitro-Glykose $C_6H_{10}(NO_2)_2O_6$ (?); sie ist weiss, explosiv, unlöslich in Wasser, und amorph, wird aber bei längerem Aufbewahren zuweilen krystallinisch (CAREY-LEA, Am. 45, 382; MÉNARD, C. r. 24, 89).

Glykose-Phosphorsäure, $C_6H_{12}O_6.HPO_3$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphor-Oxychlorid auf Helicin, ein Oxydationsproduct des Glykosides Salicin; das Natronsalz $C_6H_{11}Na_2PO_9$ ist sehr zerfliesslich, leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether; durch Fällen mit Bleiessig entstehen zwei Bleisalze, $C_6H_9Pb_2PO_9$ und $(C_6H_{11}PO_8)_2.PbO$ (AMATO, G. 1871, 56). Die nämliche Glykose-Phosphorsäure scheint auch schon BERTHELOT bei der Behandlung von Traubenzucker mit Phosphorsäure erhalten zu haben (A. ch. III, 54, 81).

Glykose-Borsäure. Erhitzt man Traubenzucker mit trockenem Borax, so entsteht eine amorphe, in Aether lösliche Glykose-Borsäure, welche die Flamme lebhaft grün färbt, und durch Wasser in Borsäure und Glykose zerlegt wird (DUNSTAN, B. 16, 2504). Versetzt man Borsäure, Borate, oder Biborate mit

Traubenzucker, so bilden sich starke borhaltige Säuren, welche Carbonate energisch zersetzen, die Rotation sowie das elektrische Leitungsvermögen der Lösung erheblich steigern, beim Verdünnen mit Wasser aber zerfallen (KLEIN, C. r. 99, 144; LAMBERT, C. r. 108, 1016; DONATH, Chz. 17, 1826; MAGNANINI, Centr. 90b., 90); bemerkenswerth ist es auch, dass Mischungen von Borax oder Borsäure mit Natriumbicarbonat, die für sich beständig sind, auf Zusatz von Traubenzucker sogleich sauer werden, und in Zersetzung übergehen (JEHN, A. ph. 25, 250; 26, 495).

Glykose-Wolframsäure. Verbindungen dieser nicht näher untersuchten Säure entstehen beim Versetzen löslicher parawolframsaurer Salze mit Glykose; sie sind optisch activ (KLEIN, C. r. 99, 144).

Durch Einwirkung concentrirter Fettsäuren auf Glykose hat BERTHELOT eine ganze Reihe von Derivaten derselben dargestellt (A. ch. III, 60, 103), die den natürlichen Fettkörpern analog, und nach demselben Fundamentalgesetze wie diese gebildet sind; sie entstehen entweder durch Erhitzen von Glykose mit den concentrirten Säuren auf 100 bis 130° während 20 bis 25 Stunden, oder nach SCHÜTZENBERGER (C. r. 61, 485) viel einfacher und rascher, durch Erwärmen mit den Säureanhydriden im geschlossenen Rohre; durch Anwendung eines wasserentziehenden Mittels, als welches FRANCHIMONT (B. 12, 1941) ein Stückchen geschmolzenes Chlorzink, LIEBERAMNN (B. 11, 1619) entwässertes, essigsaures Natron empfiehlt (1 Thl. auf 1 Thl. Glykose), wird die Reaction sehr erleichtert, so dass sie auch bei niedriger Temperatur vor sich geht, und durch Kochen am Rückflusskühler ausgeführt werden kann; bei Anwendung von LIEBERMANN's Verfahren erhält man jedoch fast immer sofort die höchst ätherificirten Derivate, ohne gleichzeitige Bildung von Zwischenproducten.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, oder besser mit alkoholischer Salzsäure, werden alle diese Verbindungen mehr oder weniger leicht hydrolysirt.

Monacetyl-Glykose, $C_6H_{11}(C_2H_3O)O_6$, bildet sich nach SCHIFF (A. 244, 19) zuweilen beim Kochen von Traubenzucker mit Essigsäure, ist aber bisher nicht genauer untersucht.

Diacetyl-Glykose, $C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$, entsteht beim Erhitzen von Glykose mit Essigsäureanhydrid; sie ist eine hellgelbe, zerfliessliche, amorphe Masse, schmilzt unter 100°, und löst sich in Alkohol und Wasser, nicht aber in Benzol (SCHÜTZENBERGER und NAUDIN, Bl. 12, 204).

Triacetyl-Glykose, $C_6H_9(C_2H_3O)_3O_6$, entsteht neben dem Diacetate, und lässt sich von demselben durch Auskochen mit Benzol trennen; sie ist weiss, amorph, sehr bitter, löslich in Wasser, Alkohol, Aether, und Benzol, und giebt bei weiterem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160°, den Octacetyläther der sogen. Diglykose (s. diese).

Tetracetyl-Glykose, $C_6H_8(C_2H_3O)_4O_6$, erhielten ISTRATI und EDELEANU beim Kochen von Traubenzucker mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat am Rückflusskühler (Chz. 16, R. 102).

Pentacetyl-Glykose, $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$, wurde zuerst von BERTHELOT (A. ch. III, 60, 98) durch fünfzigstündiges Erhitzen von Glykoseanhydrid mit Eisessig auf 100° erhalten, und als farbloses, sehr bitteres, stark reducirendes, etwas in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliches Oel beschrieben, das beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure oder alkoholischer Salzsäure in Glykose und Essigsäure zerfällt. In fester Form erhielten sie ERWIG und KÖNIGS (B. 22, 1464 und 2209), indem sie 5 g wasserfreier Glykose mit 20 bis 22 ccm Essigsäureanhydrid und einigen erbsengrossen Stückchen Chlorzink zehn Minuten am Rückflusskühler kochten, und die Masse mehrmals aus siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisirten; der, durch die angegebenen Mengenverhältnisse bedingte stürmische Reactionsverlauf ist wesentlich, es entsteht nämlich anderenfalls als Hauptproduct das Octacetat der Diglykose (s. diese). Das reine Pentacetat bildet weisse, nicht zerfliessliche, schwach bitter schmeckende Nadeln vom Schmelzp. 112°, die, in kleiner Menge vorsichtig erhitzt, unzersetzt flüchtig sind, und sich in Wasser, kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, und Ligroin wenig, in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, und Eisessig leicht lösen. Die wässerige Lösung ist auch beim Kochen beständig, zeigt starke Rechtsdrehung, entfärbt fuchsinschweflige Säure nicht, wirkt aber reducirend, besonders beim Erwärmen. Das Pentacetat verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, wird durch Brom und Phosphorpentachlorid nicht angegriffen, und durch Chromsäure oder Kaliumpermanganat allmählich oxydirt; es enthält demnach die Aldehydgruppe COH nicht mehr.

Nach FRANCHIMONT (Centr. 92b., 706; B. 25, 911) kommt das Pentacetat in zwei stereoisomeren Formen vor, deren eine die soeben beschriebene ist, während die andere beim Acetyliren mit entwässertem Natriumacetat (statt mit Chlorzink) entstehen,

und mit dem vermeintlichen Diglykose-Octacetate identisch sein soll; sie ist krystallisirbar, in Wasser weniger löslich als die erstere, wirkt reducirend, ist so schwach rechtsdrehend, dass sie anfangs optisch inactiv schien, und schmilzt bei 100°, nach HERZFELD aber bei 134°. Da jedoch nach ERWIG und KÖNIGS das Diglykose-Octacetat, welches übrigens von allen Forschern als stark rechtsdrehend bezeichnet wird, bei halbstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink in gewöhnliches Glykosepentacetat übergeht, so steht FRANCHIMONT's Angabe, soweit sie das Octacetat betrifft, wohl noch nicht zweifellos fest.

Acetochlor-Glykose, $C_6H_7(C_2H_3O)_4ClO_5$, erhält man durch Einwirkung von 5 Mol. Chloracetyl auf 1 Mol. wasserfreie Glykose (COLLEY, C. r. 70, 401; Z. 20, 380); sie ist eine farb- und geruchlose, bittere Masse, die nur schwer krystallisirt, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether, und Chloroform, und besitzt ein Drehungsvermögen $\alpha_D = +147°$; beim Erhitzen mit Wasser wird Glykose regenerirt. Sie reducirt Kupferlösung, giebt in alkoholischer Lösung alles Chlor an Silber ab, und siedet im Vacuum ohne Zersetzung bei 240°; die einmal destillirte Masse dreht nur noch etwa $+71°$. Durch Fünffach-Chlorphosphor entsteht Triacetyldichlorglykose, $C_6H_7(C_2H_3O)_3Cl_2O_5$, welche leicht krystallisirt, rechtsdrehend ist, unzersetzt siedet, und Kupferlösung nur dann reducirt, wenn sie vorher mit Wasser auf 100° erhitzt wurde. Behandelt man Acetochlorglykose mit concentrirter Salpetersäure, so bildet sich Nitrotetracetylglykose (Acetonitrose), $C_6H_7(C_2H_3O)_4(NO_3)O_5$, welche in farblosen, rhombischen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether leicht löslichen Tafeln krystallisirt; sie schmilzt bei 145°, hat bei 18° das spec. Gew. 1,3478, und besitzt die Rotation $\alpha_j = +159°$. Durch Stoss oder Erhitzen explodirt sie nicht; beim Kochen mit Wasser wird Glykose regenerirt, während reducirende Mittel Ammoniak abspalten.

Dibutyryl-Glykose, $C_6H_8(C_4H_7O)_2O_5$, ist ein neutrales, gelbes, bitteres, sehr hygroskopisches Oel von aromatischem Geruche, wirkt reducirend, macht auf Papier Fettflecke, und ist löslich in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser (BERTHELOT, a. a. O.).

Distearyl-Glykose, $C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_2O_5$, ist nach BERTHELOT ein farbloses, festes Wachs, löslich in absolutem Alkohol und in Aether.

Glykonsäure-Glykosid (Glykosido-Glykonsäure). Diese, für den Typus der sog. Glykosidosäuren charakteristische Verbindung, wird nach FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2484) erhalten, indem man 7 g fein gepulverte Glykose mit 10 g Glykonsäuresyrup (5 Proc. Wasser enthaltend) am Wasserbade unter Umrühren bis zur klaren Lösung erwärmt, die auf 40° abgekühlte Flüssigkeit unter Umschütteln mit Salzsäuregas sättigt, sie dann einige Stunden stehen lässt, und die Behandlung mit Salzsäuregas so oft (fünf- bis sechsmal) wiederholt, bis das Reductionsvermögen fast ganz verschwunden ist; man giesst nun den Syrup in 5 Thle. Eiswasser, neutralisirt sofort mit reinem Bleicarbonat, fällt aus dem Filtrate quantitativ das Blei mit Schwefelsäure, das Chlor mit Silberoxyd, und die Reste Schwefelsäure mit Barythydrat, klärt das Filtrat mit Thierkohle, und verdunstet es im Vacuum bei 50° zum Syrup. Versetzt man diesen mit 200 ccm trockenem Eisessig, so wird die neue Verbindung als flockiger Niederschlag gefällt, den man auf der Saugpumpe abfiltrirt und gründlich mit Aether wäscht, sogleich in den Exsiccator bringt, nach einigen Stunden mit absolutem Aether verreibt, und nach dem Abfiltriren desselben über Schwefelsäure trocknet.

Die Glykosido-Glykonsäure, $C_6H_{11}O_6 . C_6H_{11}O_6$, ist ein farbloses, amorphes, aus einem Gemische von Säure und Lakton bestehendes, schwach sauer schmeckendes Pulver, das sich leicht in Wasser, kaum aber in absolutem Alkohol und Aether löst. Die neutralen Salze sind amorph, und lösen sich leicht in Wasser, die basischen, z. B. das mittelst Bleiessig oder Bleinitrat fällbare Bleisalz, sind in Wasser unlöslich. Das neutrale Kalksalz $(C_{12}H_{21}O_{12})_2 . Ca$, erhält man beim Kochen der Säure in wässeriger Lösung mit Calciumcarbonat, und beim Verdunsten des Syrups im Vacuum; es ist eine weisse, zerreibliche, bei 100° beständige Masse, und wird durch Hefe (Frohberger Hefe) und Invertin nicht verändert. Beim einstündigen Erwärmen mit 10 Thln. fünfprocentiger Schwefelsäure am Wasserbade zerfällt die Glykosido-Glykonsäure in Traubenzucker und Glykonsäure; die hiernach, sowie gemäss der Isomerie der Säure mit der Maltobionsäure (s. diese), möglich erscheinende Reduction ihres Laktons zu einem Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Isomaltose?) gelang bisher nicht.

Milchsäure-Glykosid (Glykosido-Milchsäure) erhält man, indem man 1 Thl. feinstes Traubenzuckerpulver in 5 Thln., durch mehrstündiges Erhitzen am Wasserbade möglichst entwässerter Milchsäure bei 125 bis 130° löst, auf 80° abkühlt,

völlig mit Salzsäuregas sättigt, nach $1^1/_2$ Tagen mit Aether fällt, den Syrup mehrmals mit Aether auslaugt, ihn sodann mit viel Essigäther auskocht bis er hart wird, hierauf in heissem Alkohol löst, mit viel Aether fällt, und im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Die auf dieselbe Weise nochmals gereinigte Substanz, von der man etwa 40 Proc. erübrigt, bildet ein weisses, lockeres, sehr hygroskopisches Pulver, schmeckt schwach säuerlich, löst sich leicht in Wasser, wirkt nicht reducirend, und wird durch einstündiges Kochen mit Salzsäure von 5 Proc. im Wasserbade leicht und vollkommen hydrolysirt (FISCHER, B. 26, 2400; N. Z. 31, 71).

Glykosido-Glykolsäure erhielten FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2486), indem sie 1 Thl. Glykose und 2 Thle. Glykolsäure am Wasserbade zusammenschmolzen, unter Kühlung mit Salzsäuregas behandelten, und weiter wie bei der Darstellung und Reinigung der Glykosido-Glykonsäure verfuhren (s. diese); den schliesslich erhaltenen Syrup löst man wiederholt in Alkohol und fällt mit Aether, wodurch die überschüssige Glykolsäure entfernt wird. Die Verbindung trocknet über Schwefelsäure zu einer weissen, amorphen, harten, nicht reducirenden Masse ein; beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie leicht in Traubenzucker und Glykolsäure.

Glykosido-Glycerinsäure entsteht nach FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2486) wie die Glykosido-Glykolsäure, doch ist es vortheilhaft, den Traubenzucker anfangs in 3 Thln. Glycerinsäure bei 100° zu lösen.

Glykoso-Diweinsäure, $C_6H_8(C_4H_5O_5)_2O_5$, ist nach BERTHELOT (a. a. O.) zweibasisch und giebt ein reducirendes, in Wasser lösliches Calciumsalz.

Glykoso-Tetraweinsäure, $C_6H_6(C_4H_5O_5)_4O_5$, ist nach BERTHELOT vierbasisch, findet sich in reifen Trauben, wirkt reducirend, ist nicht gährungsfähig, zerfällt beim Kochen ihrer Lösung, und bildet mit Calcium, Magnesium und Blei amorphe, weisse, ebenfalls reducirende Salze. Vermuthlich ist mit ihr die Säure identisch, die GUYARD (Bl. 41, 291) durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem Traubenzucker und gepulverter Weinsäure erhielt.

Glykoso-Hexacitronsäure, $C_{21}H_{28}O_{23}$ (?), ist einbasisch und bildet in Wasser lösliche Calcium- und Magnesiumsalze (BERTHELOT).

Glykoso-Dibernsteinsäure, $C_6H_8(C_4H_5O_3)_2O_5$, ist nach BERTHELOT ein brauner, neutraler, in Wasser unlöslicher Syrup. BRUNNER und CHUARD (B. 19, 600) halten den, zuerst von BRIGNET (A. ch. III, 51, 282) im Safte unreifer Trauben, Aepfel, Bananen, Stachel- und Johannisbeeren beobachteten, Jod-absorbirenden Körper für Glykosobernsteinsäure $C_{14}H_{20}O_{12}$; durch Jod entsteht aus ihr vermuthlich Jodglykosobernsteinsäure, die leicht in Traubenzucker und Jodbernsteinsäure zerfällt; nur die letztere, dagegen weder das Glykosid selbst, noch seine Jodverbindung, gelang es in Substanz zu isoliren. Durch drei- bis vierstündiges Erhitzen von Glykose und Bernsteinsäure auf 150 bis 180°, oder mit etwas Wasser im Druckrohre auf 130° (zwei bis drei Stunden), wurde ein Product erhalten, das schwache Jodabsorption zeigte, also vielleicht etwas Glykosobernsteinsäure enthielt; Erhitzen von Glykose, Bernsteinsäure, Jod, und etwas Alkohol auf 110° (zwei bis drei Stunden), lieferte anscheinend eine geringe Menge Jodbernsteinsäure.

Glykoso-Oxyoleïnsäure. Ein Sulfosäure-Ester dieser Verbindung entsteht beim Zusammenbringen von Oelsäure mit Glykose und Schwefelsäure; er hat die Formel $C_{48}H_{96}O_{10}S_2$, löst sich in Wasser, zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Wasser unter Druck, in Glykose und Oxyoleïnsulfosäure, und bildet Salze, z. B. $C_{48}H_{92}Ba_2O_{10}S_2$, $C_{48}H_{90}Cu_3O_{10}S_2$, $C_{48}H_{92}Ag_4O_{10}S_2$ (LIECHTI und SUIDA, B. 16, 2457; D. 250, 543).

Mono- und Dibenzoyl-Glykose erhält man nach BAUMANN (B. 19, 3220), wenn man eine Lösung von 5 g Glykose in 15 g Wasser mit 200 ccm zehnprocentiger Natronlauge mischt, und dazu allmählich 30 ccm Benzoylchlorid setzt, als halbflüssige, bei starkem Kochen reducirend wirkende Massen. BERTHELOT (a. a. O.) beschreibt das Dibenzoat $C_6H_8(C_7H_5O_2)_2O_5$, als gelbes, sehr bitteres, gewürzhaft riechendes Oel, welches FEHLING'sche Lösung reducirt, und von Schwefelsäure völlig verkohlt wird.

Tribenzoyl-Glykose, $C_6H_9(C_7H_5O_2)_3O_6$, entsteht nach KUENY (H. 14, 330), neben höheren Benzoaten, beim Benzoyliren des Traubenzuckers in fünfprocentiger Lösung, und krystallisirt in langen, in Alkohol und Benzol ziemlich löslichen Nadeln; entgegen den von WEDENSKI (H. 13, 122) beschriebenen, analogen Verbindungen des Dextrins und Glykogens, wird sie selbst durch kochende wässerige Alkalien nicht zerlegt, und liefert, mit starken Säuren erhitzt, viel Furfurol (UDRÁNSZKY und BAUMANN, B. 21, 2744), welche Reaction zu ihrem Nachweise dienen kann.

Tetrabenzoyl-Glykose, $C_6H_8(C_7H_5O)_4O_6$, wird nach BAUMANN (B. 19, 3220) als Hauptproduct gebildet, wenn man unter den oben angegebenen Verhältnissen die 30 ccm Benzoylchlorid auf einmal zusetzt, und kräftig schüttelt; unter dieser Bedingung geben noch 1 bis 2 mg Glykose in 100 ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm Benzoylchlorid und Natronlauge einen deutlichen flockigen Niederschlag. Das Tetrabenzoat bildet weisse Krystalle vom Schmelzp. 60 bis 64°, zeigt Rechtsdrehung (SOROKIN, J. pr. II, 37, 311), ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Eisessig, und Benzol löslich, wirkt reducirend, und verhält sich im Uebrigen ganz wie das Tribenzoat.

Pentabenzoyl-Glykose, $C_6H_7(C_7H_5O_2)_5O_6$, erhält man nach SKRAUP (M. 10, 389) durch gründliches wiederholtes Benzoyliren gemäss BAUMANN's Vorschrift, nach PANORMOFF (Centr. 91 b., 853) aber rascher und sicherer, indem man 1 Thl. Glykose mit 6 Thln. Benzoylchlorid und 48 Thln. Natronlauge von 18 bis 20 Proc. unter Kühlung mit Eis eine Stunde schüttelt, nach 24 Stunden das Product mit Wasser wäscht, und es wiederholt aus Alkohol von 95 Proc., und zuletzt aus Eisessig umkrystallisirt. Die reine Substanz bildet weisse Nadeln vom Schmelzp. 179°, ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol etwas, in Benzol und Eisessig leichter löslich, wird durch Natriumäthylat in der Kälte glatt verseift (KUENY, H. 14, 330), und enthält jedenfalls keine Aldehydgruppe, da sie nicht reducirend wirkt, sich nicht mit Phenylhydrazin verbindet, und durch Salpetersäure, Chromsäure, oder Kaliumpermanganat, nicht glatt oxydirt werden kann.

Glykosido-Salicylsäure, $C_6H_4<^{O.C_6H_{11}O_5}_{COOH}$, entsteht primär bei der Oxydation des Salicins (s. unten), kann aber, ihrer grossen Löslichkeit und Zersetzlichkeit halber, nicht rein isolirt werden (TIEMANN und REIMER, B. 8, 516). Das Anhydrid dieser Säure, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O.C_6H_{11}O_5\,C_6H_{11}O_5.O\\ CO\text{———}O\text{———}OC\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$, erhielt MICHAEL (B. 15, 1923) durch Einwirkung von 2 Mol. Acetochlorglykose auf 1 Mol. Dinatriumsalicylat in alkoholischer Lösung; es krystallisirt in schönen Nadeln vom Schmelzp. 184°, ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in heissem Alkohol löslich, bildet ein krystallisirtes, bei 100° schmelzendes Octacetat, $C_{13}H_{22}(C_2H_3O)_8O_{15}$, und zerfällt beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Glykose und Salicylsäure.

Glykosido-Salicylsäuremethyläther, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.C_6H_{11}O_5}{COO.CH_3}$, oder Gaultherin, findet sich nach SCHNEEGANS und GEROCK (A. ch. 232, 437) in der Rinde von Betula lenta. Es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in weissen Prismen, die sich bei 120° bräunen, und ohne eigentlich zu schmelzen Zersetzung erleiden, schmeckt sehr bitter, ist in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht, in Aether, Aceton, Chloroform, und Benzol fast gar nicht löslich, wirkt nur beim längeren Kochen reducirend, zeigt Linksdrehung, und wird beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder mit Wasser auf 140 bis 150°, sowie durch ein in der Rinde der Betula enthaltenes Enzym (nicht aber durch Emulsin oder Diastase), in Glykose und Salicylsäuremethylester zerlegt.

Glykosido-Vanillinsäure, $C_8H_7O_4 . C_6H_{11}O_5 + H_2O$, entsteht bei der Oxydation des Coniferins (s. unten) mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat; sie bildet feine Prismen vom Schmelzp. 211°, ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich, zeigt stärkere Linksdrehung als Glykovanillin (s. unten), wirkt nicht reducirend, giebt ein krystallisirtes Tetracetat, und gut charakterisirte Salze, welche sich mit Ausnahme des Bleisalzes in Wasser leicht lösen, und zerfällt mit Säuren oder Emulsin in Glykose und Vanillinsäure $C_8H_8O_4$ (TIEMANN und REIMER, B. 8, 516, 1141; 18, 1595).

Glykosido-Syringinsäure, $C_{15}H_{20}O_{10} + 2H_2O$, entsteht bei der Oxydation des Syringins (s. unten) mit Kaliumpermanganat (KÖRNER, G. 18, 210); sie krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzp. 208°, aus Alkohol in wasserfreien Warzen vom Schmelzp. 214°, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, giebt krystallisirte Salze mit Kalium und Baryum, und wird durch Emulsin in Glykose und Syringinsäure $C_9H_{10}O_5$ gespalten.

Glykoso-Gerbsäure. Man erhält diese Verbindung, indem man 1 Mol. Glykose mit 1 Mol. Tannin im Vacuum auf 100° erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht; sie ist eine feste, in Wasser und in verdünnter Essigsäure lösliche Masse, deren Lösungen beim Erwärmen wieder in die Componenten zerfallen (BAYER, Chz. 14, 377).

α-Methylalkohol-Glykosid oder α-Methylglykosid, erhält man nach FISCHER (B. 26, 2400; N. Z. 31, 68) gemäss der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + CH_3 . OH = H_2O + C_6H_{11}O_5 . O . CH_3$, indem man, unter guter Abkühlung, Salzsäuregas in eine Lösung

von Glykose oder Acetochlorglykose (s. diese) in Methylalkohol bis zur Sättigung einleitet, oder, besser, indem man zu einer erkalteten Lösung von 2 Thln. Glykose in 1 Thl. Wasser, unter Abkühlung 12 Thle. gesättigter methylalkoholischer Salzsäure fügt, und das Gemisch einige Stunden, bis zum Verschwinden des Reductionsvermögens, stehen lässt. Man giesst hierauf in eiskaltes Wasser, neutralisirt mit Natronlauge oder Baryumcarbonat, concentrirt das Filtrat im Vacuum bei 45 bis 50° zum Syrup, laugt diesen mit kaltem, absolutem Alkohol aus, verdampft letzteren am Wasserbade, laugt den Rückstand nochmals aus, und lässt das Filtrat direct, und die verbleibende Mutterlauge unter Aetherzusatz, krystallisiren. Ferner erhält man das α-Methyl-Glykosid aus der gleichzeitig entstehenden isomeren β-Verbindung (s. unten) durch Umlagerung mittelst alkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (VAN EKENSTEIN, Centr. 94b., 760). Das aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirte Methylglykosid, $C_6H_{11}(CH_3)O_6$, bildet farblose, süss schmeckende Nadeln, die bei 160° erweichen und bei 165 bis 166° schmelzen, ist leicht in Wasser (in 1,58 Thln.), wenig in kaltem Alkohol (in 200 Thln. von 100 Proc., 62,5 Thln. von 90 Proc., 13,69 Thln. von 80 Proc.), und fast nicht in Aether löslich, zeigt in wässeriger Lösung für $c = 8\ \alpha_D^{20} = +157{,}5^\circ$, für $c = 1\ \alpha_D^{20} = +158{,}2^\circ$, und besitzt keine Birotation; es verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, wirkt nicht reducirend, widersteht kochendem Alkali stundenlang, und wird durch 1½ stündiges Kochen mit 10 Thln. fünfprocentiger Schwefelsäure zu etwa drei Vierteln hydrolysirt. Rascher und intensiver wirkt Salzsäure. Hefeninfusion führt bei 50° C. ebenfalls Hydrolyse herbei, wenn auch nur unvollständig (zu etwa 50 Proc.) und langsam; infolge dessen kann man Methylglykosid mittelst Hefe, insbesondere mittelst der von FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) geprüften Arten 1, 2, 3, 9, 10, 11 vergähren, mindestens theilweise. Die, neben dem Invertin in der Hefe vorhandene Glykase, welche auch die Maltose hydrolysirt (s. bei dieser), zerlegt α-Methylglykosid in ganz analoger Art; Emulsin und Myrosin sind dagegen ohne jede Wirkung (FISCHER, B. 27, 2985 und 3479). Die Constitution dieser Verbindung scheint

$$
O\left\langle\begin{array}{l} CH.O.CH_3 \\ \;| \\ (CHOH)_2 \\ \;| \\ CH \end{array}\right. \\
\begin{array}{l} \;| \\ CHOH \\ \;| \\ CH_2OH \end{array}
$$

zu sein, und da das Kohlenstoffatom der Gruppe $CH.O.CH_3$ asymmetrisch ist, so vermuthete bereits FISCHER, sie könne in Form zweier Stereo-Isomeren auftreten.

β-Methylglykosid. Diese, von FISCHER vorausgesehene Verbindung beobachtete ALBERDA (Centr. 94b., 760) bei Anwendung 28 procentiger Salzsäure zur Condensation; neutralisirt man, sobald das Reductionsvermögen geschwunden ist, mit Bleicarbonat, fällt das Bleichlorid mit Silbersulfat, und filtrirt, so enthält die Lösung gleiche Theile α- und β-Methylglykosid, deren letzteres schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die alkoholische Salzsäure in ersteres umgelagert wird. Es krystallisirt in Oktaëdern der Formel $C_7H_{14}O_6 + {}^1/_2\,H_2O$ vom Schmelzp. 104°, löst sich wasserfrei in 1,72 Thln. Wasser, in 66,7 Thln. Alkohol von 100 Proc., 23,8 Thln. von 90 Proc., 11,76 Thln. von 80 Proc. und zeigt (wasserhaltig) für $c = 8$ $\alpha_D^{20} = +31,85^{\circ}$, und für $c = 1$ $\alpha_D^{20} = +32,25^{\circ}$. Nach FISCHER (B. 27, 2985 und 3479) hydrolysiren Säuren dieses Glykosid leichter als die α-Verbindung; Emulsin, das letztere gar nicht angreift, zerlegt das β-Methylglykosid leicht und rasch, während Hefen-Glykase auffälligerweise ohne jede Einwirkung ist, und ebenso Myrosin und die Laktase der sog. Milchzuckerhefe.

Aethylalkohol-Glykosid oder Aethylglykosid, $C_6H_{11}O_6 . C_2H_5$, wird nach FISCHER (B. 26, 2400; N. Z. 31, 70), sowie FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2479), in ähnlicher Weise dargestellt wie das Methylglykosid. Man vermischt eine erkaltete Lösung von 2 Thln. Traubenzucker in 1 Thl. warmen Wassers unter guter Kühlung mit 12 Thln. frisch bereiteter kalt gesättigter alkoholischer Salzsäure, lässt drei Stunden bei Zimmertemperatur stehen, bis das Reductionsvermögen verschwunden ist, giesst hierauf in 3 Thle. Eiswasser ein, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen soll, neutralisirt sogleich mit reinem, angeschlämmtem Baryumcarbonat, und concentrirt das Filtrat im Vacuum bei 50°; durch mehrmaliges Auskochen der fein zerriebenen Masse mit

einigen Vol. absoluten Alkohols entfernt man das Chlorbaryum, dampft ein, löst den Syrup in 10 Vol. absoluten Alkohols, fällt durch Zusatz von 1 Vol. wasserfreien Aethers, klärt die Lösung mit etwas Thierkohle, und concentrirt sie zum Syrup; diesen kocht man zweimal mit je 40 Thln. reinen Essigäthers eine Stunde am Rückflusskühler, dampft ein, löst den Syrup in wenig absolutem Alkohol, und verdampft bei 15° über Schwefelsäure; die harte Krystallmasse presst man wiederholt zwischen Filtrirpapier ab, verreibt mit reinem, kaltem Essigäther, filtrirt, löst in möglichst wenig reinem, ganz trockenem, warmem Essigäther, rührt einige Krystalle ein, und lässt über Schwefelsäure eindunsten.

Das reine Aethylglykosid krystallisirt in Warzen farbloser Nadeln vom Schmelzp. 65°, besitzt, im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, die Formel $C_8H_{16}O_6$, ist schwach süss und sehr zerfliesslich, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, sehr leicht in heissem Essigäther, und kaum in Aether, zeigt Rechtsdrehung ($\alpha_D^{20}$ = + 140,2°, ohne Birotation), wirkt bei kurzem Kochen nicht reducirend, und wird rasch durch verdünnte heisse Säuren, langsam (binnen 20 Stunden zu etwa 50 Proc.) durch Invertin bei 50° hydrolysirt; mittelst der von FISCHER u. THIERFELDER (B. 27, 2031) geprüften Hefenarten 1, 2, 3, 9, 10 ist es theilweise vergährbar. Emulsin greift es nach FISCHER (B. 27, 2985) nicht an.

Nach FISCHER ist das Aethylglykosid identisch mit der sogenannten Diglykose von GAUTIER (siehe diese).

Diäthyl-Glykose, $C_6H_8(C_2H_5)_2O_5$ (?), entsteht nach BERTHELOT durch mehrtägiges Erhitzen von Glykose oder Rohrzucker mit Aetzkali und Bromäthyl auf 100°; sie bildet ein farbloses, bitteres, nicht flüchtiges Oel von schwachem Geruche, ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, wirkt reducirend, und zerfällt mit verdünnter Schwefelsäure in Glykose und Alkohol.

Propyl-, Isopropyl-, Amyl- und Allyl-Glykosid erhielt FISCHER auf gleiche Weise wie das Methylglykosid, und fand sie diesem ganz analog; das Propylglykosid z. B. ist eine weisse, harte, amorphe, farblose Masse, die stark hygroskopische Eigenschaften zeigt, und nicht reducirend wirkt (B. 27, 2483).

Benzylalkohol-Glykosid oder Benzylglykosid. Zur Darstellung desselben übergiesst man 1 Thl. feinstes Traubenzuckerpulver mit 6 Thln. Benzylalkohol, sättigt unter Abkühlen mit Salzsäuregas, lässt vier bis fünf Stunden unter öfterem Schüt-

teln bei Zimmer-Temperatur stehen, giesst nach weiteren zwei Stunden in das mehrfache Volum Eiswasser, neutralisirt sofort mit Baryumcarbonat, schüttelt das Filtrat mit Aether aus, um Reste Benzylalkohol zu entfernen, verdunstet es sodann im Vacuum, laugt den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, versetzt die alkoholische Lösung mit 1 Vol. Aether, concentrirt das Filtrat, kocht den Syrup mit viel Essigäther aus, und dickt diese Lösung abermals ein, worauf der Syrup theilweise krystallinisch erstarrt. Die Verbindung, von der man etwa 70 Proc. Ausbeute erhält, ist in Wasser und Alkohol leicht, in heissem Essigäther ziemlich, in Aether wenig löslich, schmeckt bitter und beissend, wirkt schwach reducirend, und wird durch fünfprocentige Salzsäure leicht hydrolysirt (Fischer, B. 26, 2400; N. Z. 31, 71). Hefeninfusion und Emulsin zerlegen sie beide theilweise, vermuthlich weil sie aus zwei stereoisomeren Verbindungen besteht (Fischer, B. 27, 2985).

Aethylenglykol-Glykosid erhält man, indem man 1 Thl. Glykose in 0,5 Thln. heissen Wassers löst, 3 Thle. reinen Aethylenglykol zufügt, unter Abkühlung Salzsäuregas einleitet, nach 16 Stunden in 6 Thle. Eiswasser giesst, mit Baryumcarbonat neutralisirt, das Filtrat im Vacuum verdunstet, den Syrup mit Alkohol auslaugt, diesen verdunstet, den Rückstand mit Alkohol aufnimmt, und die Lösung mit 1 Vol. Aether fällt. Der Körper ist ein farbloser Syrup von süssem Geschmacke, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton und Essigäther, wirkt nicht reducirend, und wird durch Salzsäure leicht hydrolysirt (Fischer, B. 26, 2400; N. Z. 31, 71).

Glycerin-Glykosid erhält man nach Fischer u. Beensch (B. 27, 2483), indem man 1 Thl. fein gepulverte Glykose in 2 Thln. reinem, käuflichem Glycerin am Wasserbade löst, die erkaltete Flüssigkeit unter guter Kühlung mit Salzsäuregas sättigt, einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen lässt, wiederum Salzsäuregas einleitet, und hiermit fortfährt bis das Reductionsvermögen verschwunden ist, hierauf in 2 Thle. Eiswasser eingiesst, sofort mit reinem Baryumcarbonat neutralisirt, behufs Zersetzung von Chlorhydrinen mit Barythydrat schwach alkalisch macht, nach einer Stunde mit Kohlensäure wieder neutralisirt, und das Filtrat im Vacuum bei 50° verdunstet; den Syrup kocht man zur Entfernung des Chlorbaryums mit 10 Thln. absoluten Alkohols aus, behandelt den Rückstand noch mehrmals ebenso, concentrirt, löst in wenig warmem Wasser, entfernt die Reste des Chlorbaryums

durch Schütteln mit fein gepulvertem Silbersulfat, fällt aus dem Filtrate Spuren Silber quantitativ mit Salzsäure, und Spuren von Schwefelsäure ebenso mit Barythydrat, und verdunstet bei 50° im Vacuum; den Syrup löst man wiederholt in absolutem Alkohol, und fällt mit Aether, wodurch alles Glycerin in der Lauge zurückbleibt. Man erhält schliesslich das Glyceringlykosid als farblosen, süssen, sehr dicken Syrup, der in Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum löslich ist, nicht reducirend wirkt, und von verdünnten Säuren mit Leichtigkeit hydrolysirt wird; Hefeninfusion und Emulsin zerlegen ihn nach FISCHER (B. 27, 2985) beide theilweise.

Glykose-Aethylmercaptal. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man bei gewöhnlicher Temperatur 70 g fein gepulverten Traubenzucker in 70 g rauchender Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,19 unter Schütteln in einer Stöpselflasche auf, schüttelt die mittelst Eis gekühlte Lösung allmählich mit 40 g Aethylmercaptan (in vier Portionen zu 10 g) zusammen, erwärmt schwach, sobald alles aufgelöst ist, und kühlt dann wieder ab. Bei Anwendung von Salzsäure beginnt schon nach 10 bis 20 Minuten Krystallisation; Bromwasserstoff (spec. Gew. 1,49), Schwefelsäure (von 50 Proc.), Salpetersäure (spec. Gew. 1,16), oder Zinkchlorid (von 50 Proc.) wirken erheblich langsamer. Nach vier Stunden saugt man den Krystallbrei ab, wäscht mit etwas kaltem Alkohol, presst stark aus, und krystallisirt wiederholt aus 4 Thln. heissem, absolutem Alkohol, und dann aus heissem Wasser um. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 2\,C_2H_5.SH = H_2O + C_{10}H_{22}O_5S_2.$$

Das Mercaptal bildet schneeweisse, fein verfilzte Nadeln oder dünne Blättchen vom Schmelzp. 127 bis 128° und ist fast geruchlos, von bitterem Geschmacke, aber nicht giftig; beim Erhitzen ist es in kleiner Menge destillirbar, der grösste Theil aber zersetzt sich, wobei ein in Aether lösliches, nach gebratenen Zwiebeln riechendes Oel entsteht. In kaltem Wasser, Aether, und Benzol ist es schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, und zeigt in wässeriger Lösung Linksdrehung, bei $t = 50°$ $\alpha_D^{20} = -29,8°$. Es löst sich auch ziemlich leicht in rauchender Salzsäure (bei gewöhnlicher Temperatur in 2 Thln.), doch zersetzt sich die Lösung innerhalb einiger Tage, unter Bildung eines leicht löslichen, schwefelhaltigen, nicht reducirenden Körpers. Das Mercaptal selbst wirkt nicht reducirend, verbindet sich

nicht mit Phenylhydrazin, wird von Brom und salpetriger Säure unter Abscheidung eines schwefelhaltigen Oeles zersetzt, von verdünnten Säuren, Silbernitrat und Quecksilberchlorid hydrolysirt (in der Kälte langsam, beim Erwärmen sehr rasch), und in alkoholischer Lösung von Kaliumpermanganat zu einer schwefelhaltigen Säure oxydirt, die noch ein Derivat der Glykose ist, und ein in Alkohol leicht lösliches Kaliumsalz bildet.

Das Mercaptal besitzt schwach saure Eigenschaften, es löst sich in verdünnten wässerigen Alkalien, und wird durch Säurezusatz wieder abgeschieden. Löst man es in 5 Thln. Methyl- oder Aethyl-Alkohol, der etwas mehr als die theoretische Menge Natrium gelöst enthält, in gelinder Wärme auf, und kühlt dann stark ab, so krystallisirt das Salz $C_{10}H_{21}S_2O_5Na$, das sich leicht in heissem Alkohol löst, und durch Wasser, oder beim Erwärmen mit Jodmethyl auf 60°, unter Regeneration des Mercaptales zersetzt wird; die entsprechende Kaliumverbindung verhält sich analog, und ist in kalter starker Kalilauge wenig löslich (FISCHER, B. 27, 674). Gährungsfähig ist das Mercaptal nicht, doch verhindert seine Gegenwart auch nicht die Gährung reinen Traubenzuckers (FISCHER und THIERFELDER, B. 27, 2031).

Glykose-Amylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(S.C_5H_{11})_2$. Schüttelt man eine Lösung von 5 Thln. Traubenzucker in 20 Thln. Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 mit 6 Thln. Amylmercaptan zusammen, und erwärmt auf 35 bis 40°, so erstarrt die Lösung binnen etwa 15 Minuten, zumeist spontan, stets auf Wasserzusatz. Die gut ausgewaschene und aus heissem Alkohol umkrystallisirte (einheitliche?) Verbindung bildet feine weisse Nadeln vom Schmelzp. 138 bis 142°, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in verdünntem Alkali, wenig löslich in heissem Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol, und wird durch sechsprocentige Salzsäure bei Wasserbadwärme langsam hydrolysirt (FISCHER, B. 27, 678).

Glykose-Benzylmercaptal beobachtete FISCHER ebenfalls (B. 27, 679), ohne es jedoch bisher näher zu untersuchen.

Glykosido-Salicylalkohol, $C_6H_4<\begin{matrix}O.C_6H_{11}O_5\\CH_2.OH\end{matrix}$, ist das Glykosid Salicin, das in den Rinden, Blättern, Zweigen und Blüthen vieler Weiden- und Pappelarten, in den Blüthenknospen der Spiraea ulmaria, sowie in verschiedenen anderen Pflanzentheilen vorkommt (PIRIA, A. ch. II, 69, 281; BUCHNER, A. 88, 284), und synthetisch durch Reduction des Helicins erhalten wurde

(siehe dieses). Salicin krystallisirt in weissen Nadeln oder grossen rhombischen Prismen vom spec. Gew. 1,43, schmilzt bei 201°, erstarrt dann wieder krystallinisch, und zerfällt bei 230 bis 240° in Glykosan und Saliretin $C_7H_6O$ (SCHIFF, B. 14, 302); in kaltem Wasser ist es wenig, in heissem, sowie in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, und zeigt wasserfrei bei $t = 15$ und $c = 1$ bis 3, die Rotation $\alpha_j = -(65{,}17 - 0{,}63\,c)$ nach HESSE (A. 176, 89), $\alpha_D = -62{,}56^0$ bei $d_4^{20} = 1{,}01352$ und $p = 4{,}9380$ nach LANDOLT (B. 18, 1600), und in Alkohol oder Methylalkohol von 50 Proc. gelöst, bei $t = 22$ bis $26^0$ und $q = 90$ bis 96 $\alpha_D = -(50{,}30^0 + 0{,}05026\,q)$ nach SOROKIN (J. pr. II, 37, 329). Concentrirte Schwefelsäure löst es mit intensiv rother Farbe; verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Helicin, Kaliumpermanganat zu Glykosalicylsäure, Emulsin, Ptyalin und die Enzyme einiger Schimmelpilze, — nicht aber Invertin (FISCHER, B. 27, 2985) —, spalten es in Glykose und Salicylalkohol (Saligenin), Alkalien wirken nicht ein, Säuren, sowie Wasser bei 150 bis 170°, erzeugen Glykose und Saliretin. Salicin giebt Natrium- und Blei-Verbindungen, liefert Chlor- und Brom-Substitutionsproducte, ein Tetraäthylat und Tetracetat, u. s. f.; beim Benzoyliren entsteht, wie bereits erwähnt, Benzoylsalicin $C_6H_3(C_7H_5O)\!<\!\begin{smallmatrix}O\,.\,C_6H_{11}O_5\\CH_2OH\end{smallmatrix}$ oder Populin, ein in der Natur ebenfalls weit verbreitetes Glykosid, auf dessen Beschreibung jedoch hier nicht näher eingegangen werden kann. — Lässt man Acetochlorglykose auf Saligeninnatrium einwirken, so entsteht ein Glykosid des Saliretins, das durch Emulsin in Traubenzucker und Saliretin zerlegt wird (MICHAEL, C. r. 89, 355), jedoch noch weiterer Untersuchung bedarf; SCHÜTZENBERGER (B. 2, 314) erhielt durch Behandlung von Saligeninnatrium mit Glykose-Triacetat eine dem Salicin ähnliche Verbindung, die bei der Hydrolyse, neben Essigsäure und Saliretin, einen angeblich nicht mit Glykose identischen Zucker ergab.

Glykosido-Coniferylalkohol, $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$, ist das Glykosid Coniferin, welches HARTIG 1861 im Cambialsafte zahlreicher Coniferen entdeckte, und KUBEL (J. pr. I, 97, 243), sowie TIEMANN, HAARMANN u. MENDELSSOHN weiter untersuchten (B. 7, 608; 8, 509 und 1127; 9, 409; 10, 1278); nach LIPPMANN kommt es auch in den verholzten Geweben der Zuckerrübe, des Spargels, und der Schwarzwurzel vor (B. 16, 44; 18, 3335; 25, 3220), und ist nach SINGER (M. 3, 395) vielleicht ein sehr allgemeiner Begleiter der Holzsubstanz. Es krystallisirt in Sternen

glänzender weisser Nadeln vom Schmelzp. 185°, die an der Luft verwittern und bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol, nicht in Aether, wirkt nicht reducirend, und zeigt wasserfrei die Drehung $\alpha_D = -66{,}90°$ (TIEMANN, B. 18, 1595). Concentrirte Schwefelsäure färbt es dunkelviolett und löst es mit rother Farbe; Phenol und concentrirte Salzsäure, — bei trockenem Coniferin auch letztere allein (UDRÁNSZKY, H. 12, 368) —, bewirkt eine intensiv blaue Färbung, die besonders im Sonnenlichte fast sofort eintritt; Chromsäure oxydirt zu Vanillin und Glykovanillin, Kaliumpermanganat vorwiegend zu Glykovanillinsäure; Natriumamalgam wirkt nicht ein. Beim Acetyliren erhält man ein krystallisirtes Tetracetat vom Schmelzp. 126°, das in heissem Alkohol leicht löslich ist (TIEMANN und NAGAÏ, B. 8, 1140). Verdünnte Säuren verharzen das Coniferin, Emulsin dagegen spaltet es bei 25 bis 36° binnen sechs bis acht Tagen in Glykose und Coniferylalkohol $C_{10}H_{12}O_3$, Invertin ist jedoch nach FISCHER (B. 27, 2985) ohne Wirkung.

Glykosido-Methoxyl-Coniferylalkohol, $C_6H_2(O.CH_3)_2<^{O.C_6H_{11}O_5}_{C_3H_4.OH}$, ist das in der Rinde des Flieders vorkommende Glykosid Syringin (BERNAYS, A. 40, 320; KÖRNER, G. 18, 210). Er krystallisirt in sehr feinen weissen Nadeln vom Schmelzp. 191°, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol, nicht in Aether, wird von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelblauer, von concentrirter Salpetersäure mit blutrother Farbe aufgenommen, wirkt nicht reducirend, und wird durch Säuren oder Emulsin in Glykose und Syringenin $C_{11}H_{14}O_4$ gespalten.

Glykosido-Vanillylalkohol, $C_{14}H_{20}O_8 + H_2O$, entsteht durch Reduction des Glykovanillins in sechsprocentiger Lösung mit Natriumamalgam (TIEMANN, B. 18, 1595). Er bildet weisse Nadeln vom Schmelzp. 120°, die ihr Krystallwasser nicht ohne Zersetzung abgeben, ist unlöslich in Aether, löslich in Wasser und Alkohol, etwas löslich in Alkohol-Aether, jedoch leicht löslich in Gegenwart von Traubenzucker; er wirkt nicht reducirend, und zeigt Linksdrehung, die aber schwächer als die des Coniferins ist. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn prächtig rothviolett, Phenol und starke Salzsäure bewirken eine missfarbige Trübung; Emulsin zerlegt in Glykose und Vanillylalkohol $C_8H_{10}O_3$.

Glykosido-o-Cumaralkohol, $C_6H_4<\begin{matrix}O.C_6H_{11}O_5\\CH{=}CH.CH_2OH\end{matrix}$, erhielten TIEMANN und KEESS (B. 18, 1955) durch Reduction des Glykosido-o-Cumaraldehydes (siehe unten) mit Natriumamalgam; er bildet weisse Nadeln vom Schmelzp. 115°, die ein Molecül bei 106° entweichendes Krystallwasser enthalten, ist etwas in Wasser, leichter in Alkohol löslich, löst sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, und zerfällt mit Emulsin in Glykose und o-Cumaralkohol $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH{=}CH.CH_2OH\end{matrix}$.

Glykose-Acetaldehyd. Versetzt man eine kalte, ziemlich concentrirte Lösung von Traubenzucker in Essigsäure von 97 bis 98 Proc. mit einigen Tropfen Aldehyd, so fällt sofort eine gummöse, farblose, unter absolutem Alkohol allmählich erhärtende Masse aus, welche in ganz trockenem Zustande amorph, bei 100 bis 120° noch beständig, jedoch ziemlich hygroskopisch ist, sich etwas in kaltem, ziemlich leicht in heissem Eisessig, nicht aber in absolutem Alkohol und in Aether löst, und durch Wasser zersetzt wird; die Formel ist $C_6H_{12}O_6.C_2H_4O$, die Constitution vermuthlich $CH_2OH.(CHOH)_4.CH<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH.CH_3$ (SCHIFF, A. 244, 19; Centr. 88, 96).

Glykose-Propionaldehyd, $C_6H_{12}O_6.C_3H_6O$, entsteht auf die nämliche Weise wie die vorgenannte Verbindung, und gleicht ihr in jeder Hinsicht. Dasselbe gilt für:

Glykose-Butyraldehyd, $C_6H_{12}O_6.C_4O_8O$, und

Glykose-Valeraldehyd, $C_6H_{12}O_6.C_5H_{10}O$.

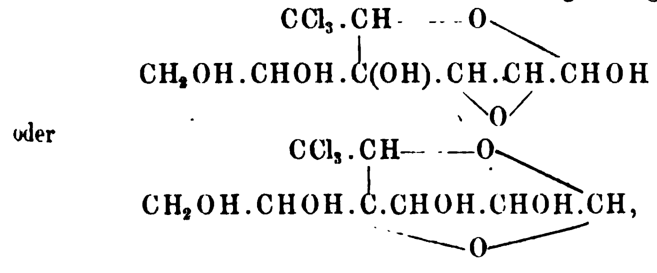
Glykosido-Chloral. Mit Chloralhydrat vereinigt sich Traubenzucker-Hydrat nicht (SCHIFF, a. a. O.), erwärmt man aber 1 Thl. Glykoseanhydrid mit 1 Thl. wasserfreiem Chloral eine Stunde am Wasserbade auf 100°, so entstehen gemäss der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + CCl_3.COH = H_2O + C_8H_{11}Cl_3O_6,$$

zwei isomere Anhydride der zu erwartenden Verbindung (HEFFTER, B. 22, 1050), welche HANRIOT und RICHET (C. r. 116, 63; und 117, 34; Bl. III, 11, 303) Chloralose und Parachloralose, PETIT und POLONOWSKI (Bl. III, 11, 125) α- und β-Chloralose benennen. Die α-Chloralose bildet Büschel feiner weisser Nadeln vom Schmelzp. 186° und von sehr bitterem Geschmacke, löst sich wenig in kaltem Wasser (in 160 Thln. bei 18,6°), ziemlich leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol, Aether, und Eisessig, ist

rechtsdrehend ($(\alpha)_D^{20^0} = + 19,4^0$ in Alkohol von 98 Proc., und $\alpha_D^{20^0} = + 15^0$ in Kalilauge von 4 Proc.), und reducirt FEHLING'sche Lösung nicht; sie giebt ein krystallisirtes, bei 145° bezw. 138° schmelzendes Tetracetat bezw. Tetrabenzoat, reagirt nicht mit nascirendem Wasserstoff, Phenylhydrazin, und Hydroxylamin, löst sich unverändert in Alkalien, die erst nach längerer Zeit Zersetzung und Hervortreten eines Reductionsvermögens bewirken, erleidet erst bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren Hydrolyse, wird von Kaliumpermanganat zu einer, in feinen weissen Nadeln vom Schmelzp. 215° krystallisirenden, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslichen Säure $C_7H_9Cl_3O_6$ oxydirt, und zeichnet sich dadurch aus, dass sie ein vorzügliches und ganz ungiftiges Hypnoticum und Analgeticum darstellt.

Die β- oder Parachloralose krystallisirt in weissen, dünnen, glänzenden, fettigen Blättchen, schmilzt bei 230° und ist unzersetzt sublimirbar, löst sich nicht in kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol, Aether, und Eisessig, ist schwach rechtsdrehend, reducirt in reinem Zustande FEHLING'sche Lösung nicht, giebt ein amorphes Tetrabenzoat und ein bei 106° schmelzendes und unter 25 mm Druck bei 250° siedendes Tetracetat, widersteht siedenden Säuren und Alkalien weit länger als die α-Verbindung, spaltet mit alkoholischem Kali Chlorkalium ab, ohne aber Glykose zu regeneriren, liefert mit Chlorphosphor ein bei 175° schmelzendes Chlorderivat, mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure, deren Baryumsalz $(C_7H_9Cl_3O_5.SO_4)_2.Ba$ in Wasser und heissem Alkohol löslich ist, und mit Kaliumpermanganat eine Säure $C_7H_9Cl_3O_6 + 2H_2O$ vom Schmelzp. 202°, die in feinen weissen Tafeln anschiesst, reducirend wirkt, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, und leicht lösliche Alkalisalze bildet. Nach MOSSO wirkt auch die β-Chloralose hypnotisch; HEFFTER, HANRIOT, und RICHET fanden dies jedoch nicht. Als Constitutionsformeln für die α-Chloralose sind die beiden nachstehenden vorgeschlagen worden:



wobei dann anzunehmen ist, dass bei der $\beta$-Chloralose die Anhydridbildung in anderem Sinne stattfindet. Nach COMBES (Bl. III, 9, 947) sind aber die beiden Verbindungen vermuthlich stereoisomer, und nicht structurisomer.

Glykose-Furfurol, $C_6H_{12}O_6 . C_5H_4O_2$, hat SCHIFF dargestellt (a. a. O.).

Glykose-Benzaldehyd, $C_6H_{12}O_6 . C_7H_6O$, erhielt SCHIFF und fand die Eigenschaften denen der übrigen analogen Aldehyd-Verbindungen ganz entsprechend. Dies ist auch der Fall bei:

Glykose-Cuminaldehyd, $C_6H_{12}O_6 . C_6H_4 \langle {C_3H_7 \atop COH}$,

Glykose-Anisaldehyd, $C_6H_{12}O_6 . C_6H_4 \langle {O.CH_3 \atop COH}$,

Glykose-Zimmtaldehyd, $C_6H_{12}O_6 . C_6H_5 . CH{=}CH . COH$,

Glykose-Salicylaldehyd, $C_6H_{12}O_6 . C_6H_4 \langle {OH \atop COH}$.

Glykosido-Salicylaldehyd oder Helicin, $C_6H_4 \langle {O . C_6H_{11}O_5 \atop COH}$, wurde zuerst von PIRIA (A. ch. III, 14, 257) durch Oxydation des Glykosides Salicin mit starker Salpetersäure erhalten, und von MICHAEL (C. r. 89, 355; B. 14, 2097) durch Umsetzung von Acetochlorglykose mit der Kaliumverbindung des Salicylaldehyds, in absolut alkoholischer Lösung, synthetisch dargestellt:

$$C_6H_7Cl(C_2H_3O)_4O_5 + C_6H_4 \langle {OK \atop COH} + 4\,C_2H_5 . OH$$

Acetochlorglykose — Salicylsaures Kalium — Alkohol

$$= KCl + 4\,C_2H_3O_2 . C_2H_5 + C_6H_4 \langle {O . C_6H_{11}O_5 \atop COH}.$$

Essigäther — Helicin

Reines Helicin, $C_{13}H_{16}O_7 + {}^3/_4\,H_2O$, krystallisirt in Büscheln feiner weisser Nadeln vom Schmelzp. 174°, tritt aber beim Erwärmen auch in einer amorphen, sehr schwer löslichen Modification, dem sogenannten Isohelicin, auf (SCHIFF, B. 14, 317), löst sich in 64 Thln. Wasser von 8°, leicht in heissem Wasser und Alkohol, nicht in Aether, und bildet mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung. Das Drehungsvermögen der wässerigen Lösung beträgt, bei $d_4^{20} = 1{,}00842$ und $p = 1{,}3509$, $\alpha_D = -60{,}43°$ (LANDOLT, B. 18, 1600), das der Lösung in Alkohol oder Methylalkohol von 50 Proc., für das Hydrat, bei $t = 20°$ und $p = 3$ bis 9, $\alpha_D = -47{,}04°$ (SOROKIN, J. pr. II, 37, 329). Helicin ent-

hält noch eine Aldehyd-Gruppe, und reagirt auch demgemäss: mit Ammoniak entsteht eine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, mit heissem Wasser zerfallende Verbindung (SCHIFF, B. 14, 317); mit saurem Natriumsulfit ein gut krystallisirendes, aber sehr hygroskopisches Derivat (SCHIFF, A. 210, 126); mit Anilin und Toluidin ein Anilid $C_{13}H_{16}O_6 = N . C_6H_5$, ein Dianilid $C_{25}H_{26}N_2O_5$, ein Toluid, und ein Anilid-Toluid, in Gestalt theils krystallisirter, theils amorpher Condensations-Producte (SCHIFF, A. 154, 31); mit Hydroxylamin ein Aldoxim $C_{13}H_{17}NO_7$, das in feinen weissen Nadeln vom Schmelzp. 190° krystallisirt, 1 Mol. Krystallwasser enthält, das bei 100° entweicht, sich leicht in Wasser, etwas in Alkohol, nicht in Aether löst, linksdrehend ist, und nicht reducirend wirkt (TIEMANN und KEESS, B. 18, 1657); mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung eine Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O . C_6H_{11}O_5}{CH . N_2H . C_6H_5}$, die weisse, undeutliche Krystalle vom Schmelzp. 187° liefert, sich in Alkohol, Aether, und heissem Wasser löst (in letzterem mit tiefgelber Farbe), in kaltem Wasser und Benzol unlöslich ist, und nicht reducirend wirkt; endlich wird auch rosanilin-schweflige Säure, und eine schwach alkalische, mit einem Körnchen Natriumamalgam versetzte Lösung von p-Diazobenzolsulfosäure allmählich roth bis rothviolett gefärbt (TIEMANN und KEESS, a. a. O.). Mit Glykose bildet Helicin, in essigsaurer, mit absolutem Alkohol versetzter Lösung, eine Verbindung $C_{13}H_{16}O_7 . C_6H_{12}O_6$ (SCHIFF, A. 244, 19); es bildet ferner krystallisirte Mono-Chlor- und -Bromderivate (PIRIA, a. a. O.), ein krystallisirtes Acetat und Tetracetat, sowie ein Mono- und Tetrabenzoat (SCHIFF, A. 154, 1), welche wiederum Anilide und Toluide zu liefern vermögen. Durch Säuren, Alkalien, das Invertin der Hefe, und das Emulsin der Mandeln, wird Helicin in Glykose und Salicylaldehyd gespalten:

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O . C_6H_{11}O_5}{COH} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{COH};$$

ganz ebenso zerlegt Emulsin das Helicin-Aldoxim in Glykose und Salicylaldoxim

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH . NOH},$$

und die Phenylhydrazinverbindung in Glykose und o-Oxybenzyliden-Phenylhydrazin

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH . N_2H . C_6H_5}.$$

Durch Reduction des Helicins mit Natriumamalgam, oder mit Zink und Schwefelsäure, erhält man das in der Natur vorkommende Glykosid Salicin $C_6H_4<^{O.C_6H_{11}O_5}_{CH_2OH}$ (LISENKO, Z. ch. 1864, 577; SCHIFF, A. 154, 1; MICHAEL, B. 15, 1922); durch Reduction des Monobenzoyl-Helicins gelangt man zum Glykoside Populin, d. i. Benzoylsalicin, $C_6H_3(C_7H_5O)<^{O.C_6H_{11}O_5}_{CH_2OH}$, welches man auch durch Benzoyliren von Salicin, durch Schmelzen desselben mit Benzoësäure-Anhydrid, oder durch Kochen mit Benzoylchlorid bei 80°, direct erhalten kann (SCHIFF, A. 154, 1).

Glykosido-Vanillin, $C_8H_7O_3.C_6H_{11}O_5$, entsteht neben Glykovanillinsäure bei der Oxydation des Glykosides Coniferin mit verdünnter Chromsäurelösung, und krystallisirt, wenn absolut rein, aus Weingeist in weissen Nadeln vom Schmelzp. 192°, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, welche bei 100° entweichen; es löst sich ziemlich leicht in Wasser, wenig in starkem, leicht in verdünntem Alkohol, nicht in Aether, dagegen (mit hellgelber Farbe) in concentrirter Schwefelsäure, und besitzt in wasserfreiem Zustande die Rotation $\alpha_D^{20} = -88{,}63^\circ$, für $d_4^{20} = 1{,}00112$ und $p = 0{,}8958$ (TIEMANN, B. 18, 1595; HAARMANN u. REIMER, Chz. 8. 1233). Das Glykosido-Vanillin enthält noch eine Aldehydgruppe: mit Natriumbisulfit entsteht eine krystallisirte, mit Anilin und Toluidin eine amorphe Verbindung; das Aldoxim $C_{14}H_{19}NO_8$ bildet weisse Nadeln vom Schmelzp. 152°, enthält 1 Mol. bei 130° entweichendes Krystallwasser, ist in Wasser und Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich, und zeigt starke Linksdrehung; die Phenylhydrazinverbindung $C_7H_6O<^{O.C_6H_{11}O_5}_{CH(N_2H.C_6H_5)}$ krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzp. 195°, löst sich in Wasser und Aether wenig, in Alkohol etwas, und wirkt nicht reducirend; Rosanilin-schweflige Säure und schwach alkalische p-Diazobenzolsulfosäure-Lösung werden allmählich roth bis rothviolett gefärbt (TIEMANN u. KEESS, B. 18, 1657). Das Glykosido-Vanillin wirkt reducirend, jedoch nur in der Wärme; durch Kaliumpermanganat wird es zu Glykosido-Vanillinsäure oxydirt, durch Säuren oder Emulsin in Glykose und Vanillin zerlegt; ebenso giebt das Aldoxim Glykose und Vanillinaldoxim

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\CH{=}NOH,\\O.CH_3\end{cases}$$

und die Phenylhydrazinverbindung Glykose und Vanillinhydrazon

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\CH.N_2H.C_6H_5.\\O.CH_3\end{cases}$$

Glykosido-Syringinaldehyd, $C_9H_9O_4.C_6H_{11}O_5$, entsteht bei der Oxydation des Glykosides Syringin (d. i. Methoxyl-Coniferin) mit verdünnter Chromsäure, bildet feine glänzende Nadeln vom Schmelzp. 162°, die sich leicht in Wasser, etwas in Alkohol und nicht in Aether lösen, giebt ein krystallisirtes Aldoxim und Hydrazon, dessen in Alkohol leicht lösliche Nadeln bei 156° schmelzen, und zerfällt mit Emulsin in Glykose und Syringinaldehyd $C_9H_{10}O_4$ (Körner, G. 18, 209; Centr. 88, 1098).

Glykosido-Ferulaaldehyd, $C_{10}H_9O_3.C_6H_{11}O_5$, entsteht durch Condensation von Glykosido-Vanillin und Acetaldehyd mittelst verdünnter Natronlauge; er krystallisirt in hellgelben, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln vom Schmelzp. 201°, die sich sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, nicht in Aether, Benzol oder Chloroform, jedoch in concentrirter Schwefelsäure lösen, ist linksdrehend, wirkt nicht reducirend, und zerfällt mit Emulsin in Glykose und Ferulaaldehyd $C_{10}H_{10}O_3$; sein Aldoxim $C_{16}H_{21}NO_8$ bildet weisse Nadeln vom Schmelzp. 163°, das Hydrazon $C_{22}H_{26}N_2O_7$ stellt ein weisses Pulver vom Schmelzp. 212° dar (Tiemann, B. 18, 3481).

Glykosido-o-Cumaraldehyd, $C_6H_4<\begin{matrix}O.C_6H_{11}O_5\\CH{=}CH.COH\end{matrix}$, entsteht durch Condensation von Helicin und Acetaldehyd mit verdünnter Natronlauge, welche auch bei niedriger Temperatur und in sehr verdünnter Lösung verläuft, obwohl in letzteren Fällen langsam und unvollständig. Er krystallisirt in gelblichweissen Nadeln vom Schmelzp. 199°, die 1 Mol. bei 100° entweichendes Krystallwasser enthalten, ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heissem leicht, und in Aether oder Chloroform gar nicht löslich, zeigt Linksdrehung, wirkt nicht reducirend, färbt aber Rosanilin-schweflige Säure roth; das Aldoxim $C_{15}H_{19}NO_7 + 2H_2O$ bildet lange weisse Nadeln vom Schmelzp. 230°, die sich leicht in heissem Wasser, wenig in Alkohol, und gar nicht in Aether lösen, das Hydrazon $C_{21}H_{24}N_2O_6$ kleine, weisse, in Wasser wenig lösliche Krystalle vom Schmelzp. 130°. Mit Emulsin tritt binnen drei bis vier Tagen Zerfall in Glykose und o-Cumaraldehyd

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH{=}CH.COH\end{matrix}$$

ein; Säuren wirken grösstentheils verharzend (TIEMANN und KEESS, B. 18, 1955).

Glykose-Aceton, $C_6H_{12}O_6 . C_3H_6O$, erhielt SCHIFF aus der Lösung in Eisessig, auf die schon mehrfach erwähnte Weise (A. 244, 19); ebenso entsteht auch

Glykose-Methylnonylketon, $C_6H_{12}O_6 . C_{10}H_{20}O$, sowie

Glykose-Acetessigäther, $C_6H_{12}O_6 . C_6H_{10}O_3$,

Glykosido-Ferulasäure-Methylketon, $C_{11}H_{11}O_3 . C_6H_{11}O_5$, gewann TIEMANN (B. 18, 3481) durch Condensation von Glykosido-Vanillin und Aceton mittelst verdünnter Natronlauge; es bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 207°, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, zeigt Linksdrehung, verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin, und zerfällt mit Emulsin in Glykose und Ferulasäure-Methylketon $C_{11}H_{12}O_3$.

Glykosido-o-Cumarsäure-Methylketon,

$$C_6H_4<\begin{matrix}O . C_6H_{11}O_5\\ CH=CH . CO . CH_3\end{matrix},$$

entsteht durch Condensation von Helicin und Aceton mit verdünnter Natronlauge, und zwar auch in kalter und stark verdünnter Lösung. Es krystallisirt in feinen hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 192°, enthält 1 Mol. bei 100° entweichendes Krystallwasser, ist leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, schwer in kaltem, und gar nicht in Aether, besitzt Linksdrehung, und färbt Rosanilin-schweflige Säure nicht; das Hydrazon $C_{16}H_{21}NO_?$ bildet weisse Nadeln vom Schmelzp. 173°, und zeigt die nämlichen Löslichkeits-Verhältnisse. Emulsin spaltet in Glykose und o-Cumarsäure-Methylketon (TIEMANN und KEESS, B. 18, 1955).

Di-Glykosido-o-Cumarsäureketon,

$$CO<\begin{matrix}CH=CH . C_6H_4 . O . C_6H_{11}O_5\\ CH=CH . C_6H_4 . O . C_6H_{11}O_5\end{matrix},$$

entsteht neben dem vorerwähnten, und zerfällt mit Emulsin in Glykose und Di-o-Cumarketon $CO<\begin{matrix}CH=CH . C_6H_4 . OH\\ CH=CH . C_6H_4 . OH\end{matrix}$; es krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser (die bei 100° entweichen) in weissen Nadeln vom Schmelzp. 257°, ist in heissem Wasser und Aether unlöslich, in heissem Alkohol etwas löslich, und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe (TIEMANN und KEESS, B. 18, 1955).

Glykose-Campher, $C_6H_{12}O_6 . C_{10}H_{16}O$, erhielt SCHIFF aus der Lösung in Eisessig (A. 244, 19).

Glykosido-Phenol, $C_6H_5.O.C_6H_{11}O_5$, entsteht durch Einwirkung von Acetochlorglykose auf Phenolkalium in absolut alkoholischer Lösung, nach der Gleichung

$$C_6H_7Cl(C_2H_3O)_4O_5 + C_6H_5.OK + 4\,C_2H_6O$$
$$= KCl + 4\,C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_6H_5.OC_6H_{11}O_5.$$

Es bildet lange, seidenglänzende, sehr bitter schmeckende Nadeln vom Schmelzp. 171°, ist in Alkohol, Eisessig, und heissem Wasser löslich, zeigt Rechtsdrehung, giebt ein Tetracetat, das aus heissem Wasser in glitzernden Nadeln anschiesst, und wird durch Emulsin oder Säuren in Glykose und Phenol zerlegt (MICHAEL, C. r. 89, 355; Am. 5, 171). Invertin ist dagegen ohne Wirkung (FISCHER, B. 27, 2985).

Glykosido-Hydrochinon, $C_6H_4<^{O.C_6H_{11}O_5}_{OH}$, ist das Glykosid Arbutin, welches, zumeist zusammen mit Methylarbutin, in den Blättern der Bärentraube, in gewissen Ericaceen, und in einigen anderen Pflanzen vorkommt (KAWALIER, A. 82, 241; SCHIFF, 206, 159). Es krystallisirt, anscheinend mit 1 Mol. Krystallwasser, in langen feinen Nadeln vom Schmelzp. 188° (SCHIFF, B. 14, 1841), ist in Aether und kaltem Wasser wenig, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, wirkt nicht reducirend, und zerfällt mit Emulsin oder Säuren in Glykose und Hydrochinon $C_6H_4<^{OH}_{OH}$. Braunstein und Schwefelsäure oxydiren es zu Ameisensäure und Chinon (STRECKER, A. 107, 228); ein Dinitrat, Pentacetat, Pentabenzoat, und Dinitropentacetat stellte SCHIFF dar (A. 154, 337); das zur Trennung des Arbutins sehr geeignete Benzylarbutin, $C_{12}H_{15}(C_7H_7)O_7 + H_2O$, bildet Nadeln, die wasserfrei bei 160° schmelzen, ist bei 23° erst in 530 Thln. kalten Wassers löslich, löst sich leicht in Alkohol, giebt ein gelbes Dinitrat vom Schmelzp. 143°, und zerfällt bei der Hydrolyse in Glykose und Benzylhydrochinon (SCHIFF und PELLIZZARI, A. 221, 365; B. 16, 3072).

Glykosido-Methylhydrochinon, $C_7H_7O_2.C_6H_{11}O_5$, kommt, wie bereits erwähnt, neben Arbutin in der Natur vor; MICHAEL (C. r. 89, 355; B. 14, 2097) erhielt es synthetisch durch Einwirkung von Acetochlorglykose auf die Kaliumverbindung des Methylhydrochinons, SCHIFF (B. 15, 1841) durch Methyliren von Arbutin; beide Producte sind mit dem natürlichen Methylarbutin völlig identisch (SCHIFF, G. 12, 460; MICHAEL, Am. 6, 336). Der

Körper krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in farblosen, seidenglänzenden, bitter schmeckenden Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich, schmilzt bei 175 bis 176°. und erstarrt wieder bei 136°.

Glykosido-Guajakol, $C_6H_4<^{O.C_6H_{11}O_5}_{O.CH_3}$, isomer mit Methylarbutin, erhält man durch Vermischen absolut alkoholischer Lösungen von Acetochlorglykose und Kalium-Guajakol; es bildet feine, weisse, sehr bittere Nadeln vom Schmelzp. 157°, löst sich schwer in Alkohol, nicht in Aether, wirkt nicht reducirend, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, und wird von Säuren sofort, von verdünnten Alkalien erst bei mehrstündigem Kochen, in Glykose und Guajakol zerlegt (MICHAEL, Am. 6, 336).

Glykosido-Eugenol, $C_6H_3\begin{matrix}/O.C_6H_{11}O_5\\ -C_3H_5\\ \backslash O.CH_3\end{matrix}$, wurde von MICHAEL ebenso wie das obige dargestellt; es krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzp. 132°, ist in kaltem Benzol, heissem, absolutem Alkohol, und in Aether löslich, und wirkt erst nach anhaltendem Kochen reducirend.

Glykose-Resorcin. Während sich Glykose mit Phenol und anderen einwerthigen Phenolen durch Salzsäure nicht direct, nach Art der Alkohole und Mercaptane condensiren lässt (FISCHER, B. 26, 2407), gelingt dies bei mehrwerthigen Phenolen leicht. Ebenso wie die Arabinose verbindet sich auch die Glykose mit 2 oder nur mit 1 Mol. Resorcin, jedoch erfolgt die Reaction langsamer, und die Producte sind schwer zu reinigen; die Verbindung $C_{12}H_{16}O_7$ ist unlöslich in Alkohol, $C_{18}H_{20}O_8$ (?) aber löslich. Die erstere wird durch Hydrolyse mit 5 Thln. 5 procentiger Salzsäure am Wasserbade grösstentheils gespalten (nicht ganz, weil die Reaction umkehrbar ist), und giebt beim Erwärmen mit FEHLING'scher Lösung dieselbe rothviolette Färbung wie die Verbindung der Arabinose und die vieler anderer Zuckerarten (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1358; Z. 44, 493). Gährungsfähig ist sie nicht, hindert aber auch nicht die Vergährung reinen Traubenzuckers (FISCHER und THIERFELDER, B. 27, 2031).

Glykose-Pyrogallol, $C_{12}H_{16}O_8$, bildet sich ebenso wie die entsprechende Verbindung der Arabinose, ist aber sehr schwer zu reinigen (FISCHER und JENNINGS, a. a. O.).

Glykose-Phloroglucin entsteht nach COUNCLER (B. 28, 27) gemäss der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_3 = C_{12}H_{12}O_6 + 3H_2O$,

und wird ebenso dargestellt, wie die analogen Verbindungen der Arabinose und Xylose (siehe diese). In rohem Zustande ist es eine rothe Gallerte, die man reinigt, indem man sie auf porösen Thon streicht, trocknet, in Alkohol löst, aus dem Filtrate mit Aether fällt, mit Aether auswäscht, und schliesslich nochmals trocknet. Die reine Substanz ist ein amorphes, je nach der Feinheit citronengelbes bis olivenbraunes Pulver, löst sich kaum in Aether und Benzol, etwas in Wasser, leicht aber in Alkohol, und färbt sich auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali zur wässerigen Lösung röthlich.

Glykose-Orcin bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und sehr rasch, als grünliche, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Masse; Alkalien lösen es mit dunkler Farbe, Zinkstaub entfärbt aber die Flüssigkeit, die zugleich ein starkes Reductionsvermögen annimmt (Fischer und Jennings, B. 27, 1361).

Glykosido-Thymol, $C_6H_{11}O_5 . O . C_{10}H_{13}$, lässt sich nach Drouin (Bl. III, 13, 5) gemäss Michael's Vorschrift ebenso leicht darstellen wie die Phenolverbindung (siehe oben). Es krystallisirt in glänzenden, geruchlosen Blättchen vom Schmelzp. 100°, enthält 1 Mol. Krystallwasser, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in kaltem Alkohol, wirkt in der Kälte nicht reducirend, und wird durch verdünnte Salzsäure, sowie durch Emulsin leicht hydrolysirt.

Glykosido-α-Naphtol, $C_6H_{11}O_5 . O . C_{10}H_7 + H_2O$, gleicht nach Drouin (a. a. O.) völlig der Thymolverbindung, krystallisirt aber in Büscheln kleiner, gelblicher, nicht glänzender Nadeln, die bei 90° erweichen, und bei 147° schmelzen.

### b) Verbindungen mit Basen; Doppelsalze.

Glykosamin (Amidoglykose). Diese Verbindung, die nicht mit dem früher fälschlich „Glykosamin“ genannten Chitosamin (siehe bei Chitose) zu verwechseln ist, entsteht nach Franchimont und Lobry de Bruyn (Centr. 94, 374), wenn man Glykoseanhydrid (20 bis 25 g) in methylalkoholischem Ammoniak (100 ccm) löst, und die Flüssigkeit einige Wochen stehen lässt, oder wenn man eines der beiden Glykose-Pentacetate in äthylalkoholischem Ammoniak auflöst. Nach längerer Zeit krystallisirt die Verbindung $C_6H_{13}NO_5$ in kleinen weissen Nadeln; sie ist unbeständig, und spaltet schon bei kurzem Kochen mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure das Ammoniak wieder ab.

Aus wässeriger Lösung wurde bisher keine Ammoniakverbindung der Glykose erhalten. Lässt man in alkoholischer Lösung 1 Mol. Traubenzucker, 1 Mol. Ammoniak und 2 Mol. Acetessigäther auf einander wirken, so entsteht nach BIGINELLI (G. 19. 215) bei mittlerer Temperatur eine neutrale Substanz $C_{16}H_{20}O_4N$, die weisse Nadeln vom Schmelzp. 190° bildet, in heissem Wasser löslich ist, und sich mit Eisenchlorid roth färbt, — bei 110° hingegen eine Verbindung $C_{10}H_{16}NO_5$, deren weisse Krystalle bei 130° schmelzen. Näher untersucht sind diese Körper nicht.

Acetochlorglykose und Ammoniak geben eine krystallisirte Verbindung, die jedoch noch nicht eingehender erforscht ist (TIEMANN, B. 17, 241).

Glykosanilid, $C_6H_{12}O_5{=}N.C_6H_5$, erhielt SCHIFF (B. 4. 908; A. 140, 123 und 154, 30) durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile Glykose und Anilin, und Ausziehen der dunkelgelben Schmelze mit Benzol, als amorphe Masse, die durch verdünnte Säuren, und selbst durch heisses Wasser, wieder in ihre Bestandtheile zersetzt wurde. Löst man 10 g Glykose und 26 g Anilin in 150 ccm siedendem Alkohol von 98 Proc., destillirt 75 ccm Alkohol ab und setzt beim Abkühlen 2 bis 3 Thle. Aether zu, so bildet sich in reichlicher Menge ein krystallisirtes Anilid (SOROKIN, B. 19. 513 und 20, R. 783; J. pr. II, 37, 391). Aus Alkohol erhält man es in mikroskopischen, oft nur als feine Gallerte auftretenden Nädelchen vom Schmelzp. 147°, die sich wenig in Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und Methylalkohol, gar nicht aber in Aether lösen. Das Anilid ist linksdrehend, und zwar beträgt in alkoholischer Lösung von 90 Proc., bei $p = 3{,}2687$ bezw. $4{,}6965$, und $d^{20}_{4} = 0{,}8407$ bezw. $0{,}8453$, $\alpha_D = -44{,}15^0$ bezw. $-44{,}08^0$, und in absolut methylalkoholischer Lösung, bei $p = 3{,}3255$ bezw. $5{,}0289$, und $d^{20}_{4} = 0{,}8055$ bezw. $0{,}8065$, $\alpha_D = -49{,}15^0$ bezw. $-48{,}32^0$. Die wässerige Lösung wirkt langsam reducirend, und trübt sich beim Stehen; Brom giebt Glykose und Tribromanilin, Salpetersäure Anilin, Oxalsäure, und Zuckersäure, Salzsäure Lävulinsäure, und Alkali bei höherer Temperatur Milchsäure; Benzoylchlorid wirkt zersetzend, Essigsäure liefert ein unbeständiges Acetat.

Die Formel $CH_2OH.CHOH.\overbrace{CH.(CHOH)_2.CH}^{O}.N{<}^{H}_{C_6H_5}$,

welche SOROKIN dem Anilide gab, ist nach STRAUSS (B. 27, 1287) nicht zutreffend, die Constitution ist vielmehr, wie schon SCHIFF

annahm, $CH_2OH.(CHOH)_4.CH = N.C_6H_5$; hiermit stimmt es überein, dass die Substanz, nach Art aller ächten Anilidverbindungen, durch Salzsäure in Anilin und Glykose (bezw. Lävulinsäure) zerlegt wird, und dass sie, in Berührung mit Blausäure, diese, unter Lösung der Doppelbindung des Stickstoffes anlagert, und dabei sehr glatt in das Nitril der Anilido-Glykosecarbonsäure, $CH_2OH.(CHOH)_4.CH\left(N<^{H}_{C_6H_5}\right).CN$, übergeht (siehe diese unten). MARCHLEWSKI (J. pr. II, 50, 95) glaubt jedoch, dass man diese Reaction doch auch ebensogut gemäss SOROKIN's Formel erklären könne:

$$CH_2OH.CHOH.\overset{\frown O \frown}{CH.(CHOH)_2.CH}.N<^{H}_{C_6H_5} + HCN$$

$$= CH_2OH.CHOH.CHOH.(CHOH)_2.CH<^{CN}_{NH.C_6H_5}.$$

Glykosotoluid. Aus Glykose und o-Toluidin konnte bisher ein krystallisirtes Product nicht dargestellt werden, mit *p*-Toluidin erhielt jedoch SOROKIN (J. pr. II, 37, 291), auf die nämliche Weise wie mit Anilin, ein Glykoso-*p*-Toluid, $C_6H_{12}O_5 =N—C_7H_7$. Es krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser in dünnen, bitter schmeckenden Blättchen, die sich bei 80° bräunen und bei 100° schmelzen, löst sich in Alkohol, nicht aber in Aether, wirkt reducirend, und ist linksdrehend: in alkoholischer Lösung von 90 Proc. beträgt, für $p = 6{,}6576$ und $d^{20}_4 = 0{,}8513$, $\alpha_D = -38{,}8°$ und in absolut methylalkoholischer Lösung, für $p = 2{,}6131$ bezw. 4,0816 und 7,8786, und für $d^{20}_4 = 0{,}8007$ bezw. 0,8061 und 0,8243 $\alpha_D = -38{,}23°$, bezw. $-42{,}55°$ und $-43{,}88°$. Durch Blausäure wird es nach STRAUSS (B. 27, 1284) in das Nitril der Toluido-Glykosecarbonsäure übergeführt (siehe unten).

Glykosoxim, $C_6H_{12}O_5.NOH$. Die Möglichkeit einer Verbindung zwischen Traubenzucker und Hydroxylamin stellte bereits V. MEYER fest (B. 17, 1554), doch isolirte weder er, noch später RISCHBIETH (B. 20, 2673) das entstehende Product. JACOBI zeigte (B. 24, 697), dass dessen Trennung von anderen Salzen, der grossen Löslichkeit halber nicht gelingt, und dass man deshalb vom freien Hydroxylamin ausgehen muss; dies fand gleichzeitig auch WOHL (B. 24, 993), und gab auf Grund seiner Beobachtungen folgende Darstellungsweise an (B. 26, 730), welche in allen ihren Einzelheiten genaue Befolgung erfordert. Man löst 77 g salzsaures Hydroxylamin in 25 ccm heissem Wasser, und

lässt hierzu, erst langsam dann allmählich rascher, eine nicht ganz erkaltete Lösung von 25 g Natrium in 300 ccm absoluten Alkohol fliessen, derartig, dass die Mischung heiss bleibt ohne zu sieden; nach dem Erkalten saugt man vom Chlornatrium ab, wäscht mit 300 ccm absolutem Alkohol aus, rührt in das fast zum Sieden erhitzte Filtrat 180 g reine Glykose ein, lässt die Lösung in einem bedeckten Glase langsam bei 35 bis 40° erkalten, und reibt dann mit einem Glasstabe, oder trägt womöglich einige Krystalle ein; nach einigen Tagen erhält man eine Krystallisation von etwa 100 g, und das Filtrat giebt bei weiterem Verdunsten noch etwa 46 g.

Der Theorie von HANTZSCH und WERNER (B. 23, 11) entsprechend, tritt das Oxim, wie WOHL fand, in zwei stereoisomeren Formen auf, als Synaldoxim und Antialdoxim. Das letztere ist noch nicht näher untersucht, giebt jedoch beständige Acetylverbindungen (z. B. ein Hexacetat vom Schmelzp. 109°), welche durch Alkalien verseift werden. Das Synaldoxim krystallisirt nach JACOBI, sowie nach WOHL, in feinen, oft nur mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 137,5°, die ausserordentlich leicht in Wasser, etwas in heissem Methylalkohol von 80 Proc., sehr wenig in Alkohol, gar nicht in Aether löslich sind; es schmeckt schwach süss, reducirt kalte ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, sowie heisse FEHLING'sche Lösung, und zeigt für $c = 9,37$ nach 18 Stunden die Drehung $\alpha_D^{20} = -2,2^{\circ}$, anfangs aber eine etwa 2,5 mal grössere. Alkali wirkt in der Kälte, sowie beim Erhitzen verdünnter Lösungen nicht ein, verdampft man aber einige Körnchen Substanz mit concentrirter Natronlauge bis fast zur Trockne, so erfolgt heftiges Aufschäumen, und es wird zunächst Wasser abgespalten (WOHL, a. a. O.), wodurch jedenfalls $CH_2OH.(CHOH)_4.CN$, d. i. das Nitril der d-Glykonsäure entsteht, welches dann weiterhin 1 Mol. Blausäure verliert (die in der wässerigen Lösung leicht nachweisbar ist), und dadurch nach der Gleichung

$$CH_2OH.(CHOH)_3.CH<^{OH}_{CN} = CNH + CH_2OH.(CHOH)_3.COH.$$

in eine Pentaglykose übergeht, nämlich in d-Arabinose (siehe diese). Leichter als am Glykosoxim selbst, lässt sich diese Reaction an dessen Acetylproducten verfolgen. Beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und einem Körnchen Chlorzink, oder besser beim vorsichtigen Erwärmen von 25 g Oxim mit 25 g entwässertem Natriumacetat und 100 ccm Essigsäureanhydrid bis zur beginnen-

den Umsetzung, entsteht unter heftiger Reaction (die aber nöthig ist) unmittelbar das Pentacetat des Glykonsäurenitriles, $C_5H_6(C_2H_3O)_5O_5.CN$; kocht man dieses mit verdünnter Schwefelsäure, so wird Blausäure abgespalten, und dasselbe erfolgt, schon in der Kälte, wenn man die Substanz mit verdünnter Kalilauge oder Sodalösung, oder endlich (am besten) mit einer Lösung von Silberoxyd in Ammoniak behandelt. Erhitzt man dann behufs Entfernung restlicher Acetylgruppen den Syrup mit Salzsäure, und fällt das Chlor durch Silberoxyd, so befindet sich d-Arabinose in Lösung, die aber allerdings auf diesem Wege nicht leicht isolirbar ist; doch kommt der Reaction grosse theoretische Wichtigkeit zu, weil sie zuerst die Möglichkeit zeigte, unter Umkehrung der KILIANI'schen Synthese mittelst Blausäure, von einer gegebenen Zuckerart zu der um ein Atom Kohlenstoff ärmeren systematisch herabzusteigen (WOHL, B. 26, 730). Blausäure wirkt auf das Glykosoxim nicht ein (STRAUSS, B. 27, 1284).

Aethylcarbylamin-Verbindung. Aehnlich wie mit Blausäure reagirt Traubenzucker bei erhöhter Temperatur (100°) auch mit Aethylcarbylamin; die entstehende Verbindung ist jedoch bisher nicht näher untersucht (MAQUENNE, Bl. II, 43, 530).

Glykose-Phenylhydrazon. Diese von FISCHER (B. 20, 821; Z. 37, 408) entdeckte Verbindung entsteht durch Einwirkung freien Phenylhydrazins (1 Vol. Phenylhydrazin, 1 Vol. Essigsäure von 50 Proc., 3 Vol. Wasser), oder einer Mischung von krystallisirtem Natriumacetat und salzsaurem Phenylhydrazin, auf Traubenzucker, nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_5 . N_2H_3 = H_2O + C_{12}H_{18}N_2O_5,$$

d. i.

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CH = N_2H.C_6H_5.$$

Eine Lösung von 2 Thln. Glykose und 1 Thl. Wasser, der man 2 Thle. Phenylhydrazin zufügt, erstarrt schon in der Kälte nach einem bis zwei Tagen krystallinisch, indem langsame aber völlige Verbindung eintritt; man reinigt die Substanz durch wiederholtes Waschen mit Aether, Lösen in wenig heissem Alkohol, und vorsichtiges Fällen mit Aether. Sie bildet farblose, feine, matte Nädelchen oder mikroskopische Tafeln vom Schmelzp. 144 bis 146°, ist linksdrehend (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566), schmeckt sehr bitter, und löst sich sehr leicht in Wasser und heissem Alkohol, leicht in kalter concentrirter Salzsäure, fast gar nicht aber in Aether, Benzol und Chloroform; Zinkstaub und Essigsäure reducirt sie beim Erwärmen zu Anilin und Isoglykosamin, überschüssiges

Phenylhydrazin führt sie schon bei kurzem Erhitzen am Wasserbade in Glykose-Phenylosazon über (siehe unten). Blausäure wirkt nach STRAUSS (B. 27, 1284) nicht ein.

Nach SKRAUP (M. 10, 406) giebt es ausser dieser Modification des Phenylhydrazons noch eine zweite, die sogar häufiger, jedoch nur unter gewissen, bisher nicht genügend erkannten Bedingungen entsteht, und vielleicht einer anderen Modification des Traubenzuckers selbst zugehört; vorwiegend z. B. erhält man sie, wenn man reines Glykoseanhydrid $1\frac{1}{2}$ Stunden mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin erwärmt. Sie krystallisirt in langen weichen Nadeln vom Schmelzp. 115 bis 116°, ist in reinem Zustande völlig lichtbeständig, löst sich leicht in Wasser, nicht in Aether, wenig in kaltem, leicht aber (und zwar erheblich leichter als die erste Modification) in heissem Alkohol; aus der concentrirten alkoholischen Lösung fällt sie jedoch zunächst immer amorph aus. Mit überschüssigem Phenylhydrazin liefert sie das nämliche Osazon wie die erste Modification. Sie in diese durch längeres Stehenlassen, Kochen, oder Abdampfen ihrer wässerigen Lösung überzuführen, gelingt nicht (JACOBI, A. 272, 197; N. Z. 29, 274). Das Hydrazon vom Schmelzp. 115 bis 116° zeigt in zehnprocentiger wässeriger Lösung, 10 Minuten nach dem Lösen $\alpha_D^{20°} = -15,3°$, und nach 12 bis 15 Stunden constant $\alpha_D^{20} = -46,9°$. In frisch bereiteter Glykoselösung wird dieser Werth bei 20° C. schon nach 2 Stunden erreicht, und nach $2\frac{1}{2}$ Stunden beginnt sich schon Osazon auszuscheiden, d. h. die Reaction findet fast sofort quantitativ statt; verwendet man aber 24 Stunden gestandene Glykoselösung, so tritt die constante Drehung bei 20° C. erst nach 6 Stunden ein, obwohl die Birotation des Traubenzuckers selbst, hier keine Verzögerung bedingen kann (JACOBI, a. a. O.)

Glykose-Bromphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 = N.NH.(C_6H_4Br)$, schmilzt nach NAUMANN bei 147°, und zeigt in zweiprocentiger wässeriger Lösung $\alpha_D^{20°} = -44,27°$.

Glykose-Diphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 = N.N(C_6H_5)_2$. Löst man 1 Thl. Traubenzucker in möglichst wenig Wasser, fügt eine alkoholische Lösung von 1,5 Thln. Diphenylhydrazin und so viel Wasser oder Alkohol hinzu, dass eine klare Mischung entsteht, so bildet sich glatt aber langsam (in zwei bis drei Tagen) schon bei Zimmertemperatur, rascher (in zwei Stunden) beim rückfliessenden Kochen am Wasserbade, das Diphenylhydrazon. Man verdunstet die Hauptmenge des Alkoholes, fällt mit Aether,

und krystallisirt aus heissem Wasser um; die Substanz bildet farblose, kleine, schiefe Prismen vom Schmelzp. 161°, ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, in Aether, Chloroform, und Benzol unlöslich, wirkt beim Kochen stark reducirend, und ist für die d-Glykose sehr charakteristisch, um so mehr als sie sich aus ihrer alkoholischen Lösung durch vorsichtigen Aetherzusatz leicht fällen lässt (STAHEL, A. 258, 242).

Glykose-p-Hydrazinodiphenyl, $C_6H_{12}O_5 : N - NH . C_{12}H_9$, wird nach MÜLLER (B. 27, 3105) ebenso dargestellt, wie die analoge Arabinose-Verbindung; sie krystallisirt nur schwierig in sehr feinen gelblichen Krystallen, die bei 143 bis 144° unter Gasentwickelung schmelzen, und in kaltem Wasser, Aether, und Ligroïn schwer, in heissem Wasser und Alkohol leichter löslich sind. Kocht man die Lösung mit überschüssigem p-Hydrazinodiphenyl, so scheidet sich ein noch nicht näher untersuchtes Osazon ab.

Glykose-Benzolsulfonhydrazin entsteht nach WOLFF (B. 28, 160; Z. 45, 117) gemäss der Gleichung

$$(C_6H_5.SO_2)NH.NH_2 + C_6H_{12}O_6 = H_2O + C_6H_5.SO_2.NH.N.C_6H_{12}O_5,$$

wenn man äquivalente Mengen der fein gepulverten Componenten in einem Kolben mit so viel absolutem Alkohol erhitzt, dass sich alles klar löst, 5 bis 6 Stunden rückfliessend kocht, am Wasserbade bis fast zur Trockne bringt, und den abgeschiedenen Brei feiner Nadeln aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet Krusten kleiner weisser rhombischer Nadeln vom Schmelzp. 154 bis 155°, kann unterhalb 70° aus kaltem Wasser, in dem es wenig löslich ist, umkrystallisirt werden, zeigt Linksdrehung, und löst sich in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwieriger, und in Aether gar nicht; Wasser von mehr als 70° spaltet es bereits.

Glykose-Benzhydrazin bildet sich, gemäss der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + C_7H_8N_2O = H_2O + C_{13}H_{18}N_2O_6,$$

ebenso wie das Benzolsulfonhydrazin (WOLFF, a. a. O.), dem es auch bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse gleicht. Es krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzp. 171 bis 172°, ist linksdrehend, und zerfällt beim Kochen mit Wasser glatt in Glykose und Benzhydrazid. Löst man es z. B. in heissem Wasser, setzt die äquivalente Menge Benzaldehyd zu, kocht fünf Minuten unter stetigem Rühren, saugt nach dem Erkalten das Benzalbenzhydrazid ab, bringt das Filtrat zur Trockne, nimmt mit wenig kaltem Wasser auf, dampft ein, zieht mit Alkohol aus, und fällt

mit Aether, so erhält man (nöthigenfalls nach Wiederholung dieser Operationen) den Traubenzucker in völlig reiner Form; da die Benzhydrazid-Verbindung auch aus verunreinigten Lösungen ausfällt, so ist sie zur Reinigung des Traubenzuckers und zu seiner Abscheidung (z. B. neben Fruktose) sehr geeignet.

Glykose-Phenylosazon. Diese von FISCHER (B. 17, 579) entdeckte Verbindung entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin, oder von krystallisirtem Natriumacetat (3 Thln.) und salzsaurem Phenylhydrazin (2 Thln.), auf eine Lösung von Glykose (1 Thl.) in Wasser (20 Thln.); erhitzt man am Wasserbade, so fallen schon nach 10 bis 15 Minuten feine gelbe Nadeln aus, deren Menge rasch wächst, und nach $1^1/_2$ Stunden 85 bis 90 Proc. des Traubenzucker-Gewichtes beträgt. Eine quantitative Fällung findet jedoch nach STRACHE (M. 12, 524) auch durch stark überschüssiges freies Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung nicht statt, vielmehr bleiben, nach zweistündigem rückfliessenden Kochen noch 35,5 Proc., und nach $2^1/_2$stündigem Erhitzen in der Druckflasche auf 125° noch 15 Proc. der Base unverbraucht zurück. Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Glykose scheint zunächst in einer Oxydation der, der Aldehydgruppe benachbarten CHOH-Gruppe zu CO zu bestehen, wodurch die Verbindungsfähigkeit mit Hydrazinen, Diaminen, u. s. f., bewirkt wird (FISCHER, B. 22, 87; 23, 2118); die Reaction selbst verläuft nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + 2\,C_6H_5.N_2H_3 = CH_2OH.(CHOH)_3.C$$
$$= (N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5) + 2\,H_2O + 2\,H,$$

und der frei werdende Wasserstoff reducirt einen Theil des Phenylhydrazins zu Ammoniak und Anilin (FISCHER, A. 239, 248). Bereits oben wurde erwähnt, dass Glykose-Phenylhydrazon beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin ebenfalls in das Glykose-Phenylosazon übergeht:

$$C_{12}H_{18}N_2O_5 + N_2H_3.C_6H_5 = C_{18}H_{22}N_4O_4 + H_2O + H_2$$

(FISCHER, B. 20, 821; Z. 37, 408). Glykose-Phenylosazon entsteht nach FISCHER und HIRSCHBERGER (B. 22, 374) auch aus der, dem Traubenzucker stereoisomeren Mannose (siehe diese), und ebenso nach FISCHER (B. 19, 1920) aus Fruktose (Lävulose); zu seiner Darstellung kann man daher eine Lösung von 100 g Rohrzucker in 1 Liter Wasser durch einstündiges Erwärmen mit 10 g concentrirter Schwefelsäure am Wasserbade invertiren, und das Osazon unmittelbar durch weiteres $1^1/_2$stündiges Kochen

mit 100 g salzsaurem Phenylhydrazin und 170 g Natriumacetat ausfällen. Die Osazonbildung erfolgt auch in stark verunreinigter und sehr verdünnter Lösung, so z. B. entsteht beim halbstündigen Erwärmen von 0,1 g Glykose mit 50 ccm Wasser, 1 g Phenylhydrazin-Chlorhydrat, und 2 g Natriumacetat am Wasserbade, noch eine intensiv gelbe Lösung, und beim Abkühlen ein gelber krystallinischer Niederschlag; die höchst empfindliche Reaction ist aber nicht für Glykose charakteristisch, da auch andere Zuckerarten das nämliche Osazon liefern (FISCHER, B. 17, 579).

Das reine Osazon krystallisirt in kugeligen Aggregaten oder Büscheln radial gruppirter, feiner, spiessiger, gelber Nadeln, die in Eisessig gelöst, Linksdrehung zeigen, — 0,1 g in 12 ccm, nach dem Erkalten sofort im 100 mm-Rohre beobachtet, bei Natriumlicht — 0,85°, bei Auerlicht — 0,65° (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566; FISCHER, B. 27, 2488) —, und deren Schmelzpunkt nur bei möglichst raschem und stets gleichmässigem Erhitzen im Capillarrohre constant gefunden wird (FISCHER, B. 20, 827; 21, 987; TOLLENS, Z. 39, 917); er liegt nach FISCHER bei 205°, nach TIEMANN und KEES (B. 18, 1660) bei 206°, nach TOLLENS (a. a. O.) bei 208°, nach FISCHER und HIRSCHBERGER (B. 21, 1805) bei 210°, und beim Schmelzen entsteht unter Zersetzung eine dunkelrothe Flüssigkeit. Das unreine Osazon ist in heissem Wasser ziemlich löslich (DÜLL, Chz. 17, 68), das reine aber in Wasser fast unlöslich (FISCHER, a. a. O.); ziemlich leicht löslich ist es in heissem Alkohol von 60 Proc. (FISCHER, B. 20, 821), sowie in siedendem Aceton (TIEMANN, B. 19, 50), wenig löslich in absolutem Alkohol (in 150 Thln., nach FISCHER und TAFEL, B. 20, 3384), unlöslich in kaltem, wässerigem Alkali (WILL, B. 24, 402). Nach LAVES (A. ph. 231, 366) nehmen 100 ccm Wasser von 100° bezw. 20 C., 0,01 bezw. 0,0042 g Osazon auf, 100 ccm schwach saurer zehnprocentiger Alkohol 0,0075 g, und 100 ccm Essigsäure von 2, 3, 4, 5 Proc. je 0,007, 0,0145, 0,022, 0,031 g, alles bei 20° C. Die Entstehung von Azobenzol beim Zerfalle des Phenylhydrazins verändert die Löslichkeit des Glykosazons bedeutend, und erschwert hierdurch auch seine Erkennung (BÖTTINGER, A. 259, 125). In heissem Wasser suspendirt wirkt das Glykosazon stark reducirend (FISCHER, B. 17, 579); mit Eisenchlorid giebt es nicht, wie die einfacheren Osazone, das charakteristische, in Aether lösliche, rothe Oxydationsproduct (PECHMANN, B. 21, 2753); Alkalien verändern es nicht, die Reduction mit Zinkstaub und Eisessig ergiebt nach FISCHER (B. 19, 1920) Isoglykosamin (s. bei d-Fruktose), und nach ZINCKE

(B. 17, 3031) soll dieses auch bei der Einwirkung concentrirter Zinnchlorürlösung entstehen, was jedoch FISCHER, der grossen Empfindlichkeit der Base wegen, bezweifelt. Ueberschüssige concentrirte Schwefel- oder Salzsäure bräunen und zersetzen das Glykosazon. Blausäure wirkt nach STRAUSS (B. 27, 1284) nicht ein.

Höchst merkwürdig ist die Spaltung des Glykosazons durch starke Salzsäure, die nach der Gleichung $C_{18}H_{22}N_4O_4 + 2H_2O = 2N_2H_3.C_6H_5 + C_6H_{10}O_6$ verläuft, und neben Phenylhydrazin ein Oxydationsproduct der Glykose, das Glykoson $C_6H_{10}O_6$ liefert (FISCHER, B. 21, 2631; 22, 87; 23, 2121). Zur Darstellung dieses Körpers hat man folgende Methode auf das Genaueste einzuhalten: Man trägt 10 g fein gepulvertes Osazon bei gewöhnlicher Temperatur und unter stetem Schütteln in 100 g starke Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 ein, erwärmt rasch auf 40°, wobei eine klare. dunkelrothe Lösung des zersetzlichen Chlorhydrates entsteht. erhält eine Minute bei 40°, kühlt rasch auf 25°, und dann mittelst einer Kältemischung weiter ab, bis sich eine Probe in viel Wasser fast völlig löst, filtrirt nach 15 Minuten die nunmehr dunkelbraune Lösung vom ausgeschiedenen Phenylhydrazin über Glaswolle mittelst der Saugpumpe ab, wäscht den Rückstand mit etwas starker Salzsäure nach, neutralisirt das mit einem Liter Wasser verdünnte Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur genau mit angeschlämmtem Bleiweiss, filtrirt sofort mittelst der Saugpumpe, und bestimmt durch Fällen einer Probe mit Phenylhydrazin den Glykoson-Gehalt der gelbrothen Lösung; nun kühlt man diese auf 0° ab, setzt unter stetem Umrühren Barytwasser zu, bis Gelbfärbung und andauernde, auch nach 15 Minuten noch beharrende Alkalität vorhanden ist, filtrirt die ausfallende Bleiverbindung des Glykosons ab, wäscht sie auf dem Saugfilter sorgfältig aus, schüttelt sie noch feucht mit 60 ccm Wasser, und sodann mit 2 bis 3 g concentrirter Schwefelsäure und etwas Wasser, entfernt einen etwaigen Chlorgehalt der stark sauren Lösung mittelst Silbercarbonat, neutralisirt mit kohlensaurem Baryum, entfärbt mit reiner Knochenkohle, dickt das Filtrat auf sein halbes Volumen ein, filtrirt von einem Rest Baryumcarbonat ab, concentrirt im Vacuum auf dem Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur, nimmt mit absolutem Alkohol auf, und concentrirt nochmals auf dieselbe Weise. Man erhält so das Glykoson als farblosen, in der Kälte amorph erstarrenden Syrup, der sich leicht in siedendem absoluten Alkohol, nicht aber in Aether löst, schwache Linksdrehung zeigt, beim Kochen reducirend

wirkt, und nicht gährungsfähig ist; Alkalien bräunen das Glykoson auch in kalter und sehr verdünnter Lösung, Kalkwasser giebt glykonsauren Kalk (?), mit Blausäure entsteht bei ein- bis zweitägigem Erwärmen in stark concentrirter wässeriger Lösung bei 50° ein schön krystallisirtes Additionsproduct, beim mehrstündigen Erhitzen der wässerigen Lösung auf 140° wird viel Furfurol entwickelt, beim Kochen mit Salzsäure entsteht viel Humussubstanz, Kohlensäure, und etwas Lävulinsäure, und die Reduction durch einstündiges Erwärmen am Wasserbade mit 10 Thln. Zinkstaub, 50 Thln. Wasser, und 3 Thln. concentrirter Essigsäure, führt zur d-Fruktose (Lävulose). Als Constitution des Glykosons hat man daher $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.COH$ anzusehen, d. h. das Glykoson ist ein Aldehyd der d-Fruktose und seine Darstellung zeigt einen Weg zur Ueberführung der d-Glykose in d-Fruktose, und wohl aller Aldosen in die isomeren Ketosen an. Das Glykoson wird selbst in sehr unreiner Lösung durch viertelstündiges Erwärmen mit Phenylhydrazin in Glykosazon übergeführt; reines Glykoson liefert dieses schon in der Kälte langsam, bei 60° aber sofort. Das Glykoson-Phenylhydrazon konnte, seiner grossen Löslichkeit, und des leichten Ueberganges in Osazon wegen, bisher nicht isolirt werden, dagegen kennt man das Diphenyl-Hydrazon, sowie das Methyl-Phenyl-Hydrazon $C_6H_{10}O_5 = N.N{<}^{CH_3}_{C_6H_5}$; dieses scheidet sich aus einer kalten Lösung von 1 Thl. Glykoson in 10 Thln. absoluten Alkohols, auf Zusatz von 1 Thl. Methylphenylhydrazin nach einigen Stunden aus, und bildet weisse Krystalle vom Schmelzp. 171°, löst sich in heissem Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether, und wird durch starke Säuren zerlegt. Erwärmen mit einem Ueberschusse der Hydrazinbase lässt daraus Glykose-Methylphenylosazon entstehen (s. unten). Da das Glykoson die Gruppe COH—CO— enthält, verbindet es sich auch leicht mit Diaminen und Glykosederivaten (s. unten).

Glykose-o-Tolylosazon und Glykose-p-Tolylosazon, $C_{20}H_{24}N_4O_4$, entstehen aus Traubenzucker und o- bezw. p-Tolylhydrazin, sind krystallinisch, schmelzen bei 201° bezw. 193°, und gleichen im Uebrigen vollständig dem Phenylosazon (Raschen, A. 239, 223).

Glykose-Methylphenylosazon,

$$CH_2OH.(CHOH)_3.C = \left(N.N{<}^{CH_3}_{C_6H_5}\right).CH = \left(N.N{<}^{CH_3}_{C_6H_5}\right),$$

ist bisher nicht direct aus Traubenzucker erhalten worden, sondern

nur aus Glykoson; aus einer Mischung von 1 Thl. Glykoson, 10 Thln. Wasser, und überschüssigem Methylphenylhydrazin (in verdünnter Essigsäure gelöst), scheidet es sich, langsam schon in der Kälte, rasch bei 70° ab; aus heissem Benzol krystallisirt es in feinen, dunkelrothgelben Nadeln der Formel $C_{20}H_{20}N_4O_4$, die, rasch erhitzt, bei 152° schmelzen; es löst sich wenig in Wasser und Aether, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, und wird durch Salzsäure gespalten (FISCHER, B. 22, 87).

Glykose-Phenylosazoncarbonsäure, $C_{20}H_{22}N_4O_3$, entsteht bei zweistündigem Erhitzen von 2 Thln. Glykose, 20 Thln. Wasser, 3 Thln. Natriumacetat, und 2 Thln. salzsaurer m-Hydrazinobenzoësäure am Wasserbade; aus heisser Natriumacetatlösung erhält man es in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 206°, die sich wenig in Wasser, Alkohol, und Aether, leicht aber in verdünnten Alkalien, heissem Eisessig, und heisser Ammonium-Acetat-Lösung lösen. Starke Natronlauge fällt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Natriumsalz, dessen wässerige Lösung Wolle und Seide schön gelb färbt (RODER, A. 236, 164).

Glykoso-o-Diamidobenzol, $C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}C_6H_{10}O_5$, krystallisirt neben seinem, sogleich zu besprechenden Anhydride, aus der, nach mehrwöchentlichem Stehen einer concentrirten wässerigen Lösung von Traubenzucker (2 Thln.) und essigsaurem o-Diamidobenzol (1 Thl.) verbleibenden Mutterlauge aus: $C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_{12}O_6 = H_2O + H_2 + C_{12}H_{16}N_2O_5$; die, durch den frei werdenden Wasserstoff bewirkte Reductionserscheinung ist noch nicht näher erforscht. Der Körper bildet weisse glänzende Nadeln oder Blättchen, die sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen, schmeckt schwach bitter, wirkt nicht reducirend, ist gegen heisse Alkalien und Säuren sehr beständig, reagirt stark basisch, wird durch Ammoniak gefällt und giebt ein in weissen Blättern krystallisirendes, in kaltem Wasser lösliches Chlorhydrat (GRIESS und HARROW, B. 20, 2205); nach HINSBERG und FUNCKE (B. 26, 3093) ist, angesichts dieser Eigenschaften, seine Formel vermuthlich richtiger

$$C_6H_4{<}^{N}_{HH}{\gg}C.CHOH.(CHOH)_3.CH_2OH$$

zu schreiben.

Sein Anhydrid $C_6H_4{<}^{N=CH}_{N=C.(CHOH)_3.CH_2OH} + 2H_2O$, oder $C_{12}H_{14}N_2O_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus der oben erwähnten

Mischung bei längerem Stehen zuerst aus (GRIESS und HARROW, a. a. O.), und zwar erfolgt seine Bildung offenbar analog jener der Osazone, indem die CHOH-Gruppe, welche der Aldehydgruppe der Glykose benachbart ist, zu CO oxydirt wird, worauf die Base in die reactionsfähige Gruppe COH—CO— eingreift, und eine den Chinoxalinen zugehörige Substanz erzeugt (FISCHER, B. 23, 2121; 24, 1077). Dem entsprechend entsteht dieselbe auch mit Leichtigkeit aus o-Diamidobenzol und Glykoson, welches letztere die Gruppe COH—CO— schon fertig gebildet enthält. Das Anhydro-Glykoso-o-Diamidobenzol bildet weisse, sehr bitter schmeckende Nadeln, die in heissem Wasser und Alkohol sehr löslich, in Aether unlöslich sind, reducirt nicht, reagirt nicht mit Eisenchlorid, und ist eine schwache Base.

Glykoso-o-Diamidotoluol, ist selbst noch nicht erhalten worden, hingegen gewann FISCHER (B. 22, 87) sein, ebenfalls zu den Chinoxalinen gehöriges Anhydrid $C_{13}H_{16}N_2O_4$, durch kurzes Erwärmen einer wässerigen Lösung von Glykoson mit o-Diamidotoluol am Wasserbade; es krystallisirt aus heissem Wasser in kugeligen Gruppen sehr feiner, biegsamer, farbloser Nadeln vom Schmelzp. 180°, löst sich in verdünnter Salzsäure, und wird durch Ammoniak wieder ausgefällt.

Glykoso-m- und p-Diamidotoluol, $C_7H_6{<}^{NH}_{NH}{>}C_6H_{10}O_5$, entstehen bei Einwirkung essigsauren m- und p-Diamidotoluols auf Glykose, und krystallisiren in kleinen, sehr wasserlöslichen Wärzchen von stark bitterem Geschmacke (GRIESS und HARROW, a. a. O.). Anhydride dieser Verbindungen sind bisher nicht bekannt.

Biglykoso-o-Diamidobenzol, $C_6H_4{<}^{N=C_6H_{12}O_5}_{N=C_6H_{12}O_5} + 2H_2O$, krystallisirt aus einer, mit starkem Alkohol versetzten, concentrirten, wässerigen Lösung von 2 Thln. Glykose und 1 Thl. o-Diamidobenzol, jedoch nur, falls keine Säure zugegen ist. Es bildet feine weisse Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser, nicht in starkem Alkohol oder Aether lösen und sehr bitter schmecken, ist stark linksdrehend, wirkt reducirend, färbt sich mit Eisenchlorid intensiv gelbroth, wird durch Säuren und Alkalien in complicirter Weise zersetzt, und zerfällt beim Kochen mit Essigsäure in eine nicht näher untersuchte Säure, und in Anhydro-Glykoso-o-Diamidobenzol $C_{12}H_{14}N_2O_4$ (GRIESS und HARROW, a. a. O.).

Biglykoso-m- und p-Diamidotoluol, $C_7H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C_6H_{12}O_5}{N=C_6H_{12}O_5}$, erhielt HINSBERG (B. 20, 495 und 1591) durch Erwärmen von 1 Mol. Traubenzucker mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von 2 Mol. Diamidotoluol am Wasserbade. Erstere Verbindung krystallisirt aus Weingeist in weissen, seidenglänzenden Nadeln, die sich bei 100° bräunen und bei 160° schmelzen, und in Wasser leicht, in starkem Alkohol und Aether aber nicht löslich sind; sie färbt sich mit Eisenchlorid roth, wird durch verdünnte Alkalien nicht verändert, und durch concentrirte Säuren in der Kälte, durch verdünnte beim Erwärmen, in ihre Componenten zerlegt. Nach GRIESS und HARROW (a. a. O.) verbinden sich Glykose und m- oder p-Diamidotoluol auch in neutraler wässeriger Lösung, auf Zusatz starken Alkohols.

Glykoso-γ-Diamidobenzoësäure,

$$C_6H_3(COOH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C_6H_{12}O_5,$$

bildet sich, neben einer anderen Verbindung, wenn man die gemischten concentrirten Lösungen von 2 Mol. Glykose und 1 Mol. γ-Diamidobenzoësäure einige Stunden bei 90° erhält, eindickt, und mit starkem Alkohol versetzt. Sie krystallisirt in länglichen silberglänzenden Blättchen, die sich in heissem Wasser wenig, in Alkohol und Aether gar nicht lösen, zeigt in alkalischer Lösung, noch viel mehr aber in saurer, Rechtsdrehung, ist geschmacklos, wirkt nicht reducirend, reagirt nicht sauer, ist gegen kochende concentrirte Säuren und Basen sehr beständig, und verbindet sich, als Amidosäure, sowohl mit Basen als auch mit Säuren: $(C_{13}H_{15}N_2O_7)_2.Ba$ ist eine weisse krystallinische Masse, und $C_{13}H_{16}N_2O_7.HCl$ krystallisirt in weissen Blättchen, die sich leicht in kaltem Wasser und in Alkohol lösen (GRIESS und HARROW, a. a. O.).

Glykoso-Amidoguanidin. Das Chlorhydrat dieser Verbindung entsteht nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + CN_4O_6 . HCl = H_2O + C_7H_{16}N_4O_5.HCl$, wenn man 18 g Glykose mit 100 ccm Alkohol von 96 Proc. und so viel Wasser, dass der Zucker zur Hälfte in Lösung geht, am Wasserbade erwärmt, 11,05 g gepulvertes salzsaures Amido-Guanidin $C\begin{cases}NH.NH_2\\=NH\\NH_2\end{cases}$ zurührt, die Masse nach 24stündigem Stehen mit Alkohol von 96 Proc. wäscht und absaugt, sie aus ebensolchem Alkohol umkrystallisirt, und im Vacuum bei 111° trocknet. Die Verbindung bildet Warzen

rhombischer Krystalle der Formel $C_7H_{16}N_4O_5.HCl + H_2O$ vom Schmelzp. 165°, ist ziemlich hygroskopisch, löst sich in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem und in absolutem Alkohol schwer, in Aether gar nicht, und zeigt die Rotation $\alpha_D = -8{,}94°$; Säuren und Alkalien zerlegen sie wieder.

Das Acetát des Glykoso-Amidoguanidins krystallisirt in weissen Nadeln, das saure Sulfat ist ein Syrup, das neutrale Sulfat bildet dünne vierseitige Täfelchen, löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol, nicht in Aether, und ist ebenfalls linksdrehend.

Das Nitrat erhält man am leichtesten durch zehn Minuten langes Verschmelzen gleicher Theile Glykose und Amidoguanidin-Nitrat im Paraffinbade bei 130 bis 135°, und Umkrystallisiren aus Alkohol; es bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 180°, ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, gar nicht in Aether löslich, und zeigt in wässeriger Lösung $\alpha_D^{10} = -9{,}4°$.

Acetylirt man das Nitrat durch Kochen mit 2,5 Thln. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumacetat, so werden unter heftiger Reaction die Hydroxylgruppen des Glykoserestes angegriffen, zugleich aber tritt, unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser, eine Acetylgruppe in den Guanidincomplex ein, und es entsteht ein als Dicyan-Derivat aufzufassender Körper $C_{19}H_{26}N_4O_{10} + H_2O$. Gereinigt krystallisirt er aus Alkohol in kugeligen Aggregaten mikroskopischer Nadeln, aus Benzol in wasserfreien Warzen; er ist neutral, fühlt sich fettig an, löst sich nicht in Ligroïn, leicht in Alkohol, Essigsäure, siedendem Benzol, und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser, und zeigt Linksdrehung (in vierprocentiger Lösung — 7,85°). Säuren und Alkalien spalten fünf Acetylgruppen ab, und es verbleibt eine Substanz $C_9H_{16}N_4O_5 + 2H_2O$, die in schönen rhombischen Nadeln krystallisirt, sich in kaltem Wasser leicht, in heissem und in Alkohol sehr leicht, in absolutem Alkohol aber nicht löst, neutral oder schwach basisch reagirt, schwach süss schmeckt, rechtsdrehend ist, und durch heisse Alkalien und Säuren nicht verändert wird (Herzfeld und Wolff, Z. 43, 743; Wolff, B. 27, 971; Z, 44, 437).

Glykose-Alloxan erhielt Schiff aus einer kalten concentrirten Lösung von Glykose und Alloxan, $C_4H_2N_2O_4$, in Eisessig (A. 244, 19).

Glykose-Eiweiss. Schenck hat angegeben (Centr. 90, 598; Pf. 46, 607), dass Traubenzucker, zu defibrinirtem Blute gesetzt, nach der Coagulation der mit etwas Essigsäure vermischten

Flüssigkeit, nur theilweise im Filtrate wieder aufzufinden sei, woraus hervorgehe, dass er sich mit dem Eiweisse des Blutes verbunden habe. Schon RÖHMANN vermuthete jedoch, dass es sich nur um mechanisches Niederreissen, und um Einhüllung durch das Blutcoagulum handle (Centr. 90, 928); in der That zeigten SEEGEN (Centr. 90b., 478) und HARLEY (Centr. 92b., 336), dass man allen Traubenzucker durch fortgesetztes Auswaschen dieses Coagulums zurückgewinnen könne, und SCHENCK erkannte dies als richtig an (Pf. 47, 621).

Glykose-Cyanhydrin, $C_6H_{12}O_6 . HCN$. Wie SCHÜTZENBERGER bemerkte (Bl. II, 36, 144), bildet sich, bei längerem Stehen einer mit Blausäure versetzten Glykoselösung, schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung, die MAQUENNE (Bl. II. 43, 530) auch beim Zerfalle des Glykosides Amygdalin beobachtet zu haben glaubt; beim Erhitzen von Glykoselösung mit Blausäure im Einschlussrohre auf 100°, erhielt SCHÜTZENBERGER eine Substanz $C_7H_{17}NO_8$, welche nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + HCN + 2H_2O = C_7H_{17}NO_8$ entsteht, und sich als Ammoniumsalz einer Säure $C_6H_{13}O_6 . COOH$ erwies, die als Glykosecarbonsäure zu betrachten ist. Näher untersucht wurde der Körper, sowie der Verlauf seiner Entstehung, von KILIANI (B. 19, 767 und 1128) und von FISCHER (A. 264, 64; N. Z. 29, 64).

FISCHER zeigte, dass die Vereinigung von Glykose und Blausäure, die bei Zusatz von etwas Ammoniak viel rascher, und schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr vollständig verläuft (KILIANI, a. a. O.; FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 372), zur gleichzeitigen Bildung zweier Cyanhydrine führt, welche die Nitrile zweier isomerer Glykosecarbonsäuren oder Glykoheptonsäuren darstellen, deren Configuration folgende Bilder wiedergeben:

$$\begin{array}{lccccccccc} & H & & H & & OH & & H & & H \\ & | & & | & & | & & | & & | \\ CH_2OH. & C & - & C & - & C & - & C & - & C.COOH \\ & | & & | & & | & & | & & | \\ & OH & & OH & & H & & OH & & OH \end{array}$$

α-Glykoheptonsäure

$$\begin{array}{lccccccccc} & H & & H & & OH & & H & & OH \\ & | & & | & & | & & | & & | \\ CH_2OH. & C & - & C & - & C & - & C & - & C-COOH \\ & | & & | & & | & & | & & | \\ & OH & & OH & & H & & OH & & H \end{array}$$

β-Glykoheptonsäure.

Zur Darstellung derselben lässt man eine Lösung von 5 kg wasserfreier Glykose mit 25 Litern dreiprocentiger Blausäure und 10 ccm Ammoniak fünf bis sechs Tage bei 25° stehen, erhitzt dann zum Sieden, setzt eine Lösung von 6,7 kg krystallisirtem Barythydrat in 20 Liter heissem Wasser zu, kocht bis alles Ammoniak vertrieben ist, säuert mit Schwefelsäure an, fällt nach dem Wegkochen der Blausäure alles Baryum genau mit Schwefelsäure aus, und verdunstet das Filtrat zum Syrup; es krystallisirt das Lakton der α-Glykoheptonsäure. Durch Lösen in 1 Thl. warmem Wasser, Zusetzen von 1 Thl. Alkohol, und starkes Abkühlen gereinigt, bildet dasselbe sehr schöne, lebhaft glänzende trimetrische Krystalle vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0,3797:1:0,8847$, besitzt die Formel $C_7H_{12}O_7$, schmilzt bei 145 bis 148°, ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether löslich, und zeigt bei 17,5° und $p = 0,4721$ die Drehung $\alpha_D = -55,3°$; die Verbrennungswärme beträgt nach FOGH (C. r. 114, 920), bei constantem Volum 3494,8 cal. für 1 g und 726,9 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Druck 726,6 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 354,4 Cal. Durch Oxydation mit 1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 im Wasserbade bei 40°C., entsteht das Lakton der d-Pentaoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$ oder $COOH.(CHOH)_5.COOH$ (KILIANI, B. 19, 1916), durch Reduction mit concentrirtem Jodwasserstoff das Lakton der normalen Heptylsäure $C_7H_{12}O_2$, sowie normale Heptylsäure selbst; die Reduction mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung führt zur α-Glykoheptose $C_7H_{14}O_7$ (s. diese), und die Anlagerung von Blausäure, die Verseifung des Cyanides, und die Reduction des Laktones der so entstehenden Säure ermöglicht es demnach, von einer gegebenen Zuckerart zur nächst-höheren, um ein Atom Kohlenstoff reicheren, aufzusteigen (FISCHER, a. a. O). — Die freie Säure ist nach SCHÜTZENBERGER amorph, farblos, leicht löslich, nicht reducirend, und optisch inactiv, während sie nach MAQUENNE ein Drehungsvermögen besitzt. FISCHER fand die freie α-Glykoheptonsäure sehr unbeständig; das Kalksalz $(C_7H_{13}O_8)_2.Ca$, und ähnliche Salze sind amorph, dagegen krystallisirt das Hydrazid $C_7H_{13}O_7.N_2H_2.C_6H_5$ in schönen feinen Prismen vom Schmelzp. 171° (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728), und das Bromphenylhydrazid $C_{13}H_{19}BrN_2O_7$ in Nadeln vom Schmelzp. 180 bis 182° (NAUMANN).

Um aus der Mutterlauge der α-Glykoheptonsäure die β-Verbindung zu erhalten, löst man 1 Thl. des Syrups mit 1 Thl.

Brucin in 15 Thln. Wasser, kocht mit etwas Thierkohle auf, concentrirt das Filtrat, und lässt das Brucinsalz auskrystallisiren, das man absaugt, mit etwas kaltem Wasser wäscht, in heisser wässeriger Lösung mit Thierkohle reinigt, und aus heissem Alkohol von 90 Proc. umkrystallisirt; das reine Salz wird durch Barythydrat zerlegt, die Lösung genau mit Schwefelsäure ausgefällt, und das Filtrat concentrirt. Das β-Lakton $C_7H_{12}O_7$ krystallisirt in feinen, schwach süss schmeckenden Nadeln vom Schmelzp. 152°, löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, nicht in Aether, wirkt nicht reducirend, zeigt für $p = 10{,}05$ die Drehung $\alpha_D^{20} = -67{,}7^{\circ}$, und besitzt starke, um etwa $^1/_7$ dieses Betrages höhere Birotation. Mit Wasser und Pyridin drei Stunden auf 140° erhitzt, geht es grösstentheils in das isomere α-Lakton über; die Oxydation ergiebt β-Pentaoxypimelinsäure $C_7H_{12}O_9$, die Reduction mit Natriumamalgam β-Glykoheptose $C_7H_{14}O_7$ (s. diese). Die freie β-Glykoheptonsäure ist nicht isolirt; das basische Bleisalz fällt, als gallertartiger Niederschlag, aus einer heissen Lösung des Laktones rasch, aus einer kalten allmählich aus, das Cadmiumsalz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt gut, die Brucinverbindung bildet Krystalle vom Schmelzp. 126°, und löst sich leicht in heissem Wasser, schwierig in kaltem. Bei einstündigem Kochen mit Phenylhydrazin erhält man das Hydrazid $C_7H_{12}O_7.N_2H_2.C_6H_5$, das aus heissem, absolutem Alkohol in gelblichen, bei 150 bis 152° unter beginnender Zersetzung schmelzenden Blättchen krystallisirt, und in kaltem Wasser viel löslicher ist als das Hydrazid der α-Glykoheptonsäure.

Das Nitril einer Anilido-Glykosecarbonsäure oder Anilido-Glykoheptonsäure, $C_{13}H_{18}N_2O_5$ oder $CH_2OH.(CHOH)_4 .CH\left(N<{H \atop C_6H_5}\right).CN$, entsteht glatt und in grosser Menge beim Stehen einer mit Blausäure versetzten wässerigen Lösung von Glykosanilid (s. oben) bei gewöhnlicher Temperatur, besser aber beim Erhitzen des festen Anilides mit wässeriger Blausäure im Einschlussrohre auf 40°. Es krystallisirt in Drusen schöner Nadeln vom Schmelzp. 166 bis 168°, löst sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heissem, und gar nicht in Aether, Petroläther, Benzol, und Chloroform; beim Schmelzen zersetzt es sich unter Blausäure-Entwickelung, beim Erwärmen mit heissem Wasser oder mit starken Alkalien zerfällt es unter Auftreten starken Isonitrilgeruches, und durch Salzsäure wird es verseift.

wobei aber die zu erwartende freie Anilido-Glykoheptonsäure nicht fassbar ist. Verseift man jedoch mit kalter sehr verdünnter Natronlauge, versetzt nach einigen Stunden mit Essigsäure, und erwärmt 10 bis 15 Minuten mit Phenylhydrazin, so erhält man das Phenylhydrazid dieser Säure, $C_{19}H_{25}O_6N_3$, in langen verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 210°; es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in heissem Alkohol, ziemlich löslich in 50procentiger Essigsäure, giebt die BÜLOW'sche Reaction (A. 236, 195), ermöglicht aber keine glatte Spaltung in Phenylhydrazin und die freie Säure, sondern lässt stets zugleich auch Glykoheptonsäure entstehen (STRAUSS, B. 27, 1287).

Ganz analog verhält sich das aus Glykosetoluid entstehende Nitril der Toluido-Glykoheptonsäure, $C_{14}H_{20}N_2O_5$; es krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 128°, und lässt sich in das Phenylhydrazid der Toluido-Glykoheptonsäure, $C_{20}H_{27}O_6N_3$, überführen, dessen gestreckte plattenförmige Krystalle bei 212° schmelzen (STRAUSS, a. a. O.).

Kaliumglykosat, $C_6H_{11}KO_6$, erhält man durch Fällen einer kalten alkoholischen Glykoselösung mit alkoholischem Kali; es ist nicht süss, amorph, oft gelatinös, in Wasser und heissem Alkohol löslich, wird durch Kohlensäure zersetzt, und giebt beim Kochen seiner Lösung kohlensaures Kali (WINKLER, Jahrb. f. Pharm., 18).

Natriumglykosat, $C_6H_{11}NaO_6$, entsteht als weisse Fällung beim Vermischen absolut alkoholischer Lösungen von Natriumäthylat und Glykose; es ist zerreiblich, sehr zerfliesslich, reducirend, zerfällt in Berührung mit Wasser, und bräunt sich unter Verlust zweier Molecüle Wasser bei 70 bis 100° (HÖNIG und ROSENFELD, B. 10, 871). Mit Phenylhydrazin verbindet es sich nicht, scheint also die Aldehydgruppe des Traubenzuckers nicht mehr zu enthalten (MARCHLEWSKI, B. 26, 2928). Nach BRENDECKE (A. ph. II, 29, 84) soll auch ein Glykosat ($C_6H_{11}NaO_6 + C_6H_{12}O_6$), sowie eine analoge Kaliumverbindung existiren, doch sind die betreffenden Angaben nicht über allen Zweifel erhaben.

Doppelverbindungen. Mit mehreren Halogensalzen bildet die Glykose Doppelsalze; das Reductionsvermögen und die Rotation derselben entspricht genau ihrem Glykosegehalte, doch zeigen nur einzelne derselben Birotation. In wässeriger Lösung, zumal in verdünnter, sind sie häufig unbeständig, insbesondere zerfallen sie leicht bei der Dialyse (DUBRUNFAUT), ja sogar

schon beim Aufsteigen der Lösung in Filtrirpapier (FISCHER, A. 272, 156).

Das Salz $C_6H_{12}O_6$ . KCl erhielt DUBRUNFAUT in schönen Krystallen, und fand es durch Dialyse sehr leicht zerlegbar. Bei langsamem Verdunsten von mit Kochsalz gesättigtem diabetischem Harne entstehen schöne doppelbrechende Krystalle der Verbindung $C_6H_{12}O_6$ . NaCl (CALLOUD, J. ph. II, 11, 564), welche nach STAEDELER noch 1 Mol. Krystallwasser enthält, das bei 130° entweicht; zugleich schiessen oft noch Krystalle der Formel $C_6H_{12}O_6$ . 2NaCl (CALLOUD) oder $C_6H_{12}O_6$ . 2NaCl + $^1/_2 H_2O$ (RÖHMANN, B. 25, 3655) an, welche letzteren bei 110° wasserfrei werden; noch andere Verbindungen sollen sich nach ANTHON (D. 166, 69) je nach der Concentration und Temperatur der Lösungen bilden. Ein Doppelsalz $2(C_6H_{12}O_6)$ . NaCl + $H_2O$ erhält man beim Stehen der vermischten, concentrirten Lösungen von 2 Mol. Glykose und 1 Mol. Kochsalz, sowie manchmal beim Verdunsten von diabetischem Harne (BRUNNER, A. 14, 316; PÉLIGOT, A. 30, 72). Es bildet farblose, harte, glänzende Krystalle des hexagonalen Systemes, welche charakteristische, nicht überdeckbare Hemiëdrie zeigen, das Axenverhältniss $a:c = 1:1{,}7854, \alpha = 74^0 10^1/_2{}'$ besitzen (PASTEUR, A. ch. III, 31, 92; HEINTZE, Kryst. 11, 87), das spec. Gew. 1,57 haben, bei 100° wasserfrei werden, bei 145° schmelzen (MAUMENÉ), und bei 240° in Kochsalz und Caramel zerfallen. Die Krystalle lösen sich bei 20° in 0,68 Thln. Wasser, sind unlöslich in absolutem Alkohol, reduciren alkalische Kupferlösungen, zu deren Titerstellung SCHEIBLER sie empfiehlt, und sind durch salpetersaures Silber nicht zersetzbar. Das Drehungsvermögen $\alpha_j$ beträgt, nach PASTEUR, + 47,140°, nach MATEGCZEK (Z. 25, 873) + 43,73°, nach MAUMENÉ + 52°; frische Lösungen zeigen Birotation, die MAUMENÉ zu + 104° bestimmt. — Erwähnt sei noch, dass Kochsalz, welches aus Glykose-haltiger Lösung krystallisirt, hierbei genau in seinen gewöhnlichen Formen erhalten wird (RETGERS, Z. Ph. 9, 300).

Doppelsalze mit Bromnatrium sind ebenfalls bekannt; beim Verdunsten einer Lösung von 2 Thln. Glykose und 1 Thl. Bromnatrium in wenig Wasser, erhält man wasserfreie, rhomboëdrische Krystalle, $2C_6H_{12}O_6$ . NaBr (STENHOUSE, A. 129, 286); bei der Zersetzung von Natriumglykosat mit alkoholischer Bromlösung entsteht die Verbindung $C_6H_{12}O_6$ . NaBr in blätterigen Krystallen (HÖNIG und ROSENFELD, B. 10, 871). Jodnatrium dagegen giebt nach MAUMENÉ keine Verbindung mit Glykose, sondern bildet

einen zähen Syrup, und 1 Thl. Jodnatrium soll 100000 Thle. Glykose am Krystallisiren hindern. TRAUBE erwähnt hingegen ein hexagonal krystallisirtes Doppelsalz $2\,C_6H_{12}O_6 \,.\, NaJ + H_2O$, und eine analoge wasserhaltige Verbindung $2\,C_6H_{12}O_6 \,.\, NaBr + H_2O$ (Kryst., 22, 47).

Baryumglykosate. Die Verbindung $C_6H_{12}O_6 \,.\, BaO$ erhält man nach WILL (A. ph. III, 25, 812) als weissen Niederschlag, wenn man zu einer wässerigen Traubenzuckerlösung Barythydrat, und so viel starken Alkohol zusetzt, dass die ganze Mischung 81 bis 86 Volumprocente des letzteren enthält; sind nur 68 bis 70 Volumprocente Alkohol vorhanden, so scheidet sich $(C_6H_{12}O_6) \,.\, 2\,BaO$ aus. Durch Versetzen einer alkoholischen Glykoselösung mit alkoholischem Barythydrat erhielt auch MAYER (A. 83, 138) eine Verbindung $(C_6H_{12}O_6)_2 \,.\, BaO$, die weisse lockere Flocken bildete, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich war, ätzend schmeckte, und bei 100° zerfiel. MAUMENÉ beobachtete auch ein Glykosat $(C_6H_{12}O_6)_2 \,.\, 3\,BaO + 2\,H_2O$, und SOUBEYRAN (J. ph. III, 1, 649) erhielt $(C_6H_{12}O_6)_4 \,.\, 3\,BaO$, durch Fällen einer Lösung von Barythydrat und Glykose mit starkem Alkohol, als weisses, durch Kohlensäure leicht zersetzliches Pulver. Die, beim Vermengen methylalkoholischer Lösungen von Barythydrat und Glykose eintretende, quantitative Fällung der letzteren, erfolgt vermuthlich in Form der letztgenannten Verbindung (LEO, Centr. 87, 193).

Calciumglykosate. Durch Fällen einer Lösung von Traubenzucker und Kalk mit Alkohol, sowie durch Behandlung von Invertzucker mit Kalkhydrat, erhielt SOUBEYRAN das Glykosat $C_6H_{12}O_6 \,.\, CaO$, MAUMENÉ $C_6H_{12}O_6 \,.\, Ca(OH)_2 + H_2O$, $(C_6H_{12}O_6)_2 \,.\, 3\,CaO + H_2O$, und bei 0° $C(C_6H_{12}O_6)_2 \,.\, Ca(OH)_2$, PELIGOT (A. 30, 73) und DUBRUNFAUT (A. ch. III, 21, 169) endlich $(C_6H_{12}O_6)_2 \,.\, 3\,CaO + 2\,H_2O$. Letztere Verbindung, deren Formel übrigens ebenso zweifelhaft, wie die aller übrigen ist, bildet schöne Krystalle, die zu kugeligen Aggregaten verwachsen, löst sich in 333 Thln. kaltem Wasser, nicht aber in Alkohol, zerfällt (wie auch alle obigen) mit Kohlensäure, und wird im Lichte schon bei 50° unter Bräunung zersetzt. BRENDECKE (A. ph. II, 29, 84) beschrieb noch ein Glykosat $(C_6H_{12}O_6)_4 \,.\, 3\,CaO$, und nach WOUSSEN und PELLET (N. Z. 3, 371) giebt es auch ein lösliches, durch Kohlensäure nicht zersetzbares Glykosat, dessen Formel jedoch nicht festgestellt ist.

Suspendirt man Calciumglykosat in absolutem Alkohol, und leitet Salzsäuregas ein, so scheint die Chlorcalciumverbindung der Diäthylglykose zu entstehen (HERZFELD, Z. 36. 117).

Magnesiumglykosat. Die Existenz dieser Verbindung erwähnt FRANCHIMONT (B. 12, 1939), beschreibt dieselbe jedoch nicht näher. Ein in Wasser unlösliches Calcium-Magnesium-Glykosat bildet sich nach HARPERATH (D. Z. 9. 713), wenn Traubenzuckerlösung mit frisch gebranntem, feinst gemahlenem Dolomit (50 Thle. auf 100 Thle. Glykose), oder der entsprechenden Menge frisch bereiteten Hydrates verrührt wird.

Bleiglykosate. Durch Bleiessig wird Traubenzucker aus reinen wässerigen Lösungen nicht gefällt, wohl aber aus manchen verunreinigten, z. B. aus gewissen pathologischen Harnen (BRÜCKE, W. 39, 10; BORNTRAEGER, F. 20, 314); bleibt Glykose mit einem grösseren Ueberschusse von Bleiessig längere Zeit stehen, so nimmt ihr Drehungsvermögen allmählich ab, vermuthlich infolge beginnender Zersetzung, auf welche auch die eintretende Dunkelfärbung hinweist (MACQUAIRE, J. ph. V, 18, 197). Versetzt man 20 ccm Traubenzuckerlösung von mindestens 0,01 bis 0,02 Proc. mit 1 bis 15 ccm Bleizucker, und so viel Ammoniak, dass eben ein bleibender Niederschlag eintritt, so färbt sie sich schon in der Kälte, rascher aber beim Erwärmen, rosa bis fleischroth, indem sich ein Bleiglykosat bildet, das durch viel Wasser, durch Alkalien, Säuren, und starken Alkohol zerlegt wird, und nicht reducirend wirkt; kocht man Glykose mit viel Bleizucker, und setzt (wie oben) Ammoniak zu, so entstehen, je nach der Concentration, gelbe bis rothe Färbungen und Niederschläge von Bleiverbindungen (RUBNER, Centr. 85, 121). Durch Fällen von Glykose mit ammoniakalischem Bleiessig erhält man nach SOUBEYRAN $C_6H_8Pb_2O_6$, nach PELIGOT (A. 30, 73) und STEIN (A. 30, 84) $2C_6H_{12}O_6.Pb + 2PbO$, nach MAUMENÉ $(C_6H_{12}O_6)_2.3PbO + H_2O$, und nach WINTER (Z. 37, 796) auch noch ein gelbes, aus der Mutterlauge auskrystallisirendes Glykosat der Formel $C_6H_{12}O_6.PbO + 5(C_6H_{12}O_6.2PbO)$ (?). Alle diese Verbindungen sind durch Kohlensäure leicht zersetzbar (WINTER, Z. 38, 783).

Kupferglykosat. Versetzt man eine kalte Lösung von Glykose mit Kupfervitriol und Aetzkali im Ueberschusse, so entsteht ein Niederschlag $C_6H_{12}O_6.5CuO$, der in kalter Kalilauge löslich ist, beim Erwärmen aber unter totaler Reduction vollkommen zerfällt, und alles Kupfer und alle Glykose der Lösung enthält.

wenn folgende Bedingungen erfüllt sind: α) die Lösung muss mindestens 0,5 Proc. Glykose enthalten; β) es müssen auf 1 Mol. Traubenzucker 4 Mol. Kupfervitriol vorhanden sein; γ) man muss so viel Kalilauge zusetzen, dass auf jedes gebildete Molecül Kupferoxydhydrat 0,2 Mol. Aetzkali im Ueberschusse bleiben; δ) die Flüssigkeit muss vor dem Abfiltriren 12 bis 20 Minuten, am besten an einem kühlen Orte, stehen bleiben (Salkowski, H. 3, 79). Nach Müller und Hagen (Pf. 22, 325; 23, 221) lässt sich aller Traubenzucker fällen, wenn man auf jedes Molecül Glykose 10 bis 12 Mol. Kupfervitriol, und 20 bis 40 Mol. Natronlauge anwendet; werden die angegebenen Mengenverhältnisse nicht eingehalten, so geht nicht aller Traubenzucker in den Niederschlag, und lässt sich auch aus diesem theilweise wieder auswaschen. Durch fertiges Kupferoxydhydrat wird Glykose nicht gefällt, sondern ausschliesslich durch Kupferoxydhydrat in statu nascendi; neutrale Traubenzuckerlösung löst überhaupt Kupferoxydhydrat nicht auf; in kalter alkalischer Lösung kann 1 Mol. Glykose 3 Mol. Kupferoxydhydrat gelöst enthalten, wenn man erst die Kalilauge, und dann den Kupfervitriol zugiebt; setzt man aber zuerst den Kupfervitriol, und dann die Kalilauge zu, so nimmt die Lösungsfähigkeit mit steigender Alkalität und Concentration zu, doch löst auch bei Anwendung schwacher Lauge 1 Mol. Traubenzucker 5 Mol. Kupferoxydhydrat. Dass hierbei chemische Verbindungen vorliegen, ist jedoch bisher nicht bestimmt erwiesen.

Ausser der genannten Verbindung hat Salkowski noch ein Glykosat $C_6H_{12}O_6 . 4\,CuO$ erhalten, und von Fileti (B. 8, 441) wurde ein Substitutionsproduct $C_6H_6Cu_3O_6 + 2\,H_2O$ dargestellt, welches man erhält, wenn man zu einer wässerigen Lösung von 2 Thln. Glykose und 6 Thln. Kalilauge, langsam und ohne Erwärmen eine concentrirte Kupferacetatlösung zusetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löst, und sodann mit Alkohol fällt; es bildet blaue Flocken, und ist, frisch bereitet, in Wasser löslich. Wendet man statt des Acetates das Sulfat an, so soll ein Körper $C_{12}H_{14}Cu_5O_{12}$ entstehen. Nach Müller und Hagen (Centr. 1878, 45; Z. 28, 1065) enthalten aber diese Verbindungen auch Kalium, und zwar je nach der Concentration der Lösung in verschiedener Menge: 1 Mol. Traubenzucker mit 1, 4, 5, 6 Mol. Kalilauge versetzt, löst 1,5, 2, 2,5, 2,75 Mol. Kupferoxydhydrat auf, und es entstehen Verbindungen, die auf 1 Mol. Glykose je ein Atom Kupfer und ein Atom

Kalium, oder je zwei Atome Kupfer und ein Atom Kalium enthalten.

Ammoniakalische Kupferoxydlösung fällt Traubenzucker nicht, da dessen Kupferverbindungen in Ammoniak sehr löslich sind; dagegen wird ammoniakalische Kupfersulfatlösung, falls sie kein überschüssiges Ammoniak enthält, nicht zu concentrirt, und nicht im Ueberschusse vorhanden ist, von Glykose gefällt; die entstehende Verbindung enthält kein Ammoniak, ist in Wasser wenig, in Ammoniak leicht löslich, und zersetzt sich in letzterer Lösung, besonders beim Erwärmen, wobei jedoch kein Kupferoxydul abgeschieden, sondern glykolsaures Ammonium gebildet wird (GUIGNET, C. r. 109, 528).

Zinkglykosat, $C_6H_{12}O_6 . 2ZnO + 3H_2O$, bildet sich als hygroskopischer, schon durch Wasser zersetzlicher, bei 65 bis 70° zerfallender Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von Glykose in Alkohol von 90 Proc., eine solche von Zinkoxydhydrat in möglichst wenigem, concentrirtem, wässerigem Ammoniak setzt (CHAPMAN, S. 1889, 576).

Eisenglykosat, $(C_6H_{12}O_6)_2 . 3Fe_2O_3 + 3H_2O$, erhielt CHAPMAN (N. 63, 222), indem er Traubenzucker in wässerigem Eisenchlorid löste, etwas überschüssiges Ammoniak hinzufügte, und die tiefrothe Lösung in Alkohol von 90 Proc. eingoss; es ist amorph, orangeroth, getrocknet in Wasser und Alkohol unlöslich, in feuchtem Zustande aber in Wasser löslich; diese Lösung zersetzt sich beim Kochen, wird aber durch Ammoniak, Blutlaugensalz und Rhodankalium nicht verändert.

Chromglykosat, $C_6H_{12}O_6 . Cr_2O_3 + 4H_2O$, wird als amorphe, lila- bis schieferfarbige Masse gefällt, wenn man Glykose in wässerigem Chromchlorid löst, diese Lösung zu einem Ueberschusse kalten starken Ammoniaks fügt, und die entstehende purpurrothe Lösung in Alkohol von 90 Proc. eingiesst (CHAPMAN, a. a. O.).

Nickelglykosat. Vermischt man eine Glykose-Lösung in Alkohol von 90 Proc. mit einer solchen von Nickeloxydhydrat in starkem, wässerigem Ammoniak, so bildet sich eine grüne, amorphe, in Wasser und Alkohol unlösliche Verbindung $C_6H_{12}O_6 . 2NiO + 3H_2O$ (CHAPMAN, a. a. O.).

Boraxverbindung. Dampft man eine Lösung gleicher Mengen Glykose und Borax ein, so krystallisirt das Doppelsalz $C_6H_{12}O_6 + Na_2B_4O_7$, welches in Alkohol löslich ist, und durch

Salzsäure zerlegt wird (BUCHHOLZ, J. ph. II, 2, 28); auch die analoge Verbindung $C_6H_{12}O_6 + CaB_4O_7$ ist bekannt (SUILLOT, Bl. II, 25, 366).

Natriumsulfitverbindung. Erwärmt man Glykose mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, so tritt keine Verbindung ein; bei Anwendung starken Druckes entsteht jedoch ein Körper $C_6H_{14}S_3Na_6O_9$ (?), der feine, seidenglänzende Nadeln bildet, und in Wasser und Alkohol löslich ist (WACHTEL, Ö. 6, 336).

## c. Glykoside.

Unter dem, eine strenge Definition nicht zulassenden Namen der Glykoside, fasst man eine grosse Anzahl der verschiedensten Pflanzenstoffe zusammen, die als ätherartige Verbindungen der Glykose mit Säuren, Alkoholen, Aldehyden, Phenolen, u. s. f., zu betrachten sind, wobei jedoch bemerkt werden muss, dass zur Zeit bei der grossen Mehrzahl derselben der Nachweis noch aussteht, dass der in ihnen enthaltene Zucker wirklich Traubenzucker ist. Sie finden sich zumeist in den Früchten, Rinden und Wurzeln der Gewächse, und sind Producte oder Nebenproducte theils der Assimilation, theils des Stoffwechsels; dass sie, wie ROCHLEDER behauptete, die Quelle aller übrigen Kohlenhydrate seien, trifft jedoch nach SACHS und nach KERNER nicht zu, ihre Hauptrolle scheint vielmehr, — teleologisch betrachtet —, einerseits der Schutz gewisser leicht zersetzlicher Stoffe, z. B. mancher Säuren oder Aldehyde, vor der Oxydation zu sein, andererseits der Schutz wichtiger Organe, z. B. der Keime oder der Früchte, vor den Angriffen thierischer Feinde: bitterer Geschmack, oder giftige Eigenschaften, machen z. B. das Fruchtfleisch so lange herb und ungeniessbar, bis der Samen seine Entwickelung abgeschlossen hat.

Jene Glykoside, als deren Spaltungsproduct Traubenzucker mit Sicherheit nachgewiesen sein soll, wurden bereits weiter oben aufgezählt; auch finden sich im Vorstehenden schon eine Anzahl einfacherer, typischer Glykoside von bekannter Constitution näher beschrieben, während auf eine genauere Schilderung der übrigen, im Rahmen dieses Werkes überhaupt nicht eingegangen werden kann. Endlich ist auch bereits der Synthese von Glykosiden, welche zuerst, jedoch vergeblich, SCHÜTZENBERGER mittelst der Acetylderivate der Glykose auszuführen versuchte (B. 2, 314), gedacht worden, insbesondere der Verdienste MICHAEL's (C. r. 89, 355; B. 14, 2097). Derivate, die den natürlichen Glykosiden

völlig analog sind, erhielt auch SCHIFF (B. 12. 2032; und 14, 2559; G. 12, 460), z. B. durch Auflösen von Harnstoff, Thioharnstoff, Benzidin, Toluylendiamin, Amidobenzoësäure, Amidosalicylsäure, u. s. f., in warmer wässeriger Helicinlösung; in systematischer und bahnbrechender Weise wurde dieses Gebiet jedoch erst von FISCHER bearbeitet.

Die Spaltung der Glykoside in ihre Componenten kann auf sehr verschiedene Weise bewirkt werden, doch ist fast keine der anzuwendenden Methoden allgemein gültig. Einige Glykoside zerfallen schon beim Kochen mit Wasser, besonders unter Druck (MUNK, H. 1, 357), einige werden durch Alkalien oder Barytwasser, einige durch heisse verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure (oder auch nur durch erstere) zersetzt, andere auch schon durch stärkere organische Säuren, z. B. Oxalsäure oder Citronensäure (CLAASSEN, Pharm. Trans. III, 16, 92). Der elektrische Strom zerlegt ebenfalls viele Glykoside, wobei Traubenzucker, Kohlensäure, Kohlenoxyd, und Humusstoffe am positiven, die anderen Körper und deren Zersetzungsproducte am negativen Pole auftreten (TICHANOWITSCH, Centr. 61, 613; COPPOLA, G. 8, 60). Endlich wird die Zersetzung auch durch gewisse Enzyme hervorgebracht; einige derselben kommen in Begleitung der Glykoside selbst vor, z. B. Emulsin und Synaptase, doch rufen häufig auch pflanzliche fettspaltende Enzyme, z. B. die des Mohnes, Hanfes, und Rapses, sowie die Enzyme gewisser Schimmelpilze, Zerlegung hervor (SIEGMUND, M. 13, 567; GÉRARD, J. ph. V. 28, 11), ferner die Enzyme zahlreicher höherer Pilze (BOURQUELOT, C. r. 117, 383), und zuweilen auch Ptyalin, Pepsin, Pankreatin, sowie die in den Secreten von Leber und Niere, und bei gewissen Fäulnisserscheinungen auftretenden Enzyme (GRISSON, Centr. 87, 938 und 1102). In der Regel bewirken die Enzyme, auch wenn sie in sehr grossem Ueberschusse angewandt werden, nur eine unvollständige Hydrolyse, und auch diese erfolgt oft nur sehr langsam (TIEMANN, B. 18, 3484); keineswegs hydrolysiren auch alle Enzyme sämmtliche Glykoside, vielmehr machen sich hierbei tiefgreifende Unterschiede bemerklich, auf die weiter unten noch zurückzukommen sein wird.

In welcher Weise der Zucker in den Glykosiden gebunden ist, konnte bisher in den meisten Fällen nicht entschieden werden, um so mehr, als nicht nur die Zersetzungsgleichungen, sondern selbst die Formeln sehr vieler Glykoside, noch nicht mit Sicherheit feststehen. Dass die Art der Verbindung eine sehr mannigfaltige

sein kann, lässt sich schon aus dem chemischen Verhalten der Glykoside schliessen, von denen sich einige mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin verbinden, FEHLING'sche Lösung, Silberlösung, ammoniakalische Silberlösung, oder mit Natronlauge versetzte Silberlösung reduciren, während andere keine dieser Reactionen geben; vermuthlich enthalten jene noch die unveränderte Aldehydgruppe der Glykose, während sie bei diesen nicht mehr in freiem Zustande vorhanden ist, u. s. f. (TIEMANN und KEESS, B. 18, 1657; SALKOWSKI, Centr. 80, 394). Nach SKRAUP (M. 10, 401), FISCHER (N. Z. 31, 67), und MARCHLEWSKI (N. 67, 299) ist in vielen Glykosiden der Traubenzucker vermuthlich als Anhydrid des siebenwerthigen Alkohols $C_6H_{14}O_7$ gegenwärtig, also in einer Form, welche keine Aldehydgruppe enthält.

Einige Glykoside sollen beim Zerfalle noch Wasser abspalten, zuweilen sogar mehrere Molecüle, z. B. Hyoscipikrin (HÖHN, A. ph. 191, 215), Ruberythrinsäure (ROCHLEDER, A. 80, 234), Globularin (HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN, A. ch. V, 28, 72), Parillin (FLÜCKIGER, A. ph. III, 10, 532), Menyanthin (KROMAYER, Centr. 61, 749), und andere:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{22}O_{11}$ Ruberythrinsäure | = | $C_{14}H_8O_4$ Alizarin | + | $C_6H_{12}O_6$ Glykose | + | $H_2O$ |
| $C_{15}H_{20}O_8$ Globularin | = | $C_9H_6O$ Globularetin | + | $C_6H_{12}O_6$ Glykose | + | $H_2O$ |
| $C_{40}H_{70}O_8$ Parillin | = | $C_{28}H_{42}O_4$ Parigenin | + | $2\,C_6H_{12}O_6$ Glykose | + | $2\,H_2O$ |
| $C_{30}H_{46}O_{14}$ Menyanthin | = | $3\,C_8H_8O$ Menyanthol | + | $C_6H_{12}O_6$ Glykose | + | $5\,H_2O$. |

Die Unsicherheit der Formeln lässt jedoch diese Reactionen theilweise fraglich erscheinen; so z. B. ist, nach LIEBERMANN und BERGAMI (B. 20, 2241), Ruberythrinsäure nicht $C_{20}H_{22}O_{11}$ sondern $C_{26}H_{28}O_{14}$, und zerfällt nach der Gleichung $C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_6H_{12}O_6$, wobei sogar zu vermuthen bleibt, dass das primäre Spaltungsproduct ein Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist, ähnlich wie dies schon GERICHTEN (B. 9, 1124) auch für das Apiin $C_{27}H_{32}O_{16}$ angab.

Manche Glykoside zerfallen ohne Wasseraufnahme in 1 oder 2 Mol. Glykose und 1 oder auch 2 Mol. anderer Körper, z. B. Argyräscin (ROCHLEDER, Centr. 62, 489), Helleboreïn (HUSEMANN und MARMÉ, A. 133, 55), und Myronsäure (WILL und KÖRNER, A. 119, 378):

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{27}H_{42}O_{12}$ | = | $C_{21}H_{30}O_6$ | + | $C_6H_{12}O_6$ | | |
| Argyräscin | | Argyräscetin | | Glykose | | |
| $C_{26}H_{44}O_{15}$ | = | $C_{14}H_{20}O_3$ | + | $2\,C_6H_{12}O_6$ | | |
| Helleboreïn | | Helleboretin | | Glykose | | |
| $C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}$ | = | $C_4H_5NS$ | + | $KHSO_4$ | + | $C_6H_{12}O_6$ |
| Myronsäure | | Allylsenföl | | Kalium-bisulfat | | Glykose. |

Andere Glykoside liefern Traubenzucker und 1 Mol. eines anderen Körpers unter Aufnahme von 1 bis 8 Mol. Wasser, z. B. Salicin (Piria, A. ch. II, 69, 381), Daphnin (Zwenger, A. 115, 1), Saponin (Hesse, A. 261, 371), Helleborin (Husemann und Marmé, A. 135, 61), Jalapin (Poleck, Centr. 92 b., 786), Turpethin (Spirgatis, A. 139, 11), Senegin (Kruskal, Centr. 91 b., 544), und Quillajasäure (Kruskal, Centr. 91 b., 544):

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{18}O_7$ | + | $H_2O$ | = | $C_7H_8O_2$ | + | $C_6H_{12}O_6$ |
| Salicin | | | | Saligenin | | Glykose |
| $C_{31}H_{34}O_{19}$ | + | $2\,H_2O$ | = | $C_{19}H_{14}O_9$ | + | $2\,C_6H_{12}O_6$ |
| Daphnin | | | | Daphnetin | | Glykose |
| $C_{32}H_{52}O_{17}$ | + | $3\,H_2O$ | = | $C_{14}H_{22}O_2$ | + | $3\,C_6H_{12}O_6$ |
| Saponin | | | | Sapogenol | | Glykose |
| $C_{36}H_{42}O_6$ | + | $4\,H_2O$ | = | $C_{30}H_{38}O_4$ | + | $C_6H_{12}O_6$ |
| Helleborin | | | | Helleboresin | | Glykose |
| $C_{34}H_{56}O_{16}$ | + | $5\,H_2O$ | = | $C_{16}H_{30}O_3$ | + | $3\,C_6H_{12}O_6$ |
| Jalapin | | | | Jalapinolsäure | | Glykose |
| $C_{34}H_{56}O_{16}$ | + | $6\,H_2O$ | = | $C_{16}H_{32}O_4$ | + | $3\,C_6H_{12}O_6$ |
| Turpethin | | | | Turpetholsäure | | Glykose |
| $C_{34}H_{52}O_{20}$ | + | $7\,H_2O$ | = | $C_{20}H_{18}O_3$ | + | $4\,C_6H_{12}O_6$ |
| Senegin | | | | Senegenin | | Glykose |
| $C_{40}H_{64}O_{20}$ | + | $8\,H_2O$ | = | $C_{16}H_{32}O_4$ | + | $4\,C_6H_{12}O_6$ |
| Quillajasäure | | | | Methylsapogenin | | Glykose. |

Wieder andere geben, unter Wasseraufnahme, 1 oder 2 Mol. Traubenzucker, und zugleich 2 Mol. anderer Körper, z. B. Populin (Piria, A. ch. III, 34, 278), und Amygdalin (Wöhler und Liebig, A. 22, 1):

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{20}O_8$ | + | $2\,H_2O$ | = | $C_7H_6O_2$ | + | $C_7H_8O_2$ | + | $C_6H_{12}O_6$ |
| Populin | | | | Benzoësäure | | Saligenin | | Glykose |
| $C_{20}H_{27}NO_{11}$ | + | $2\,H_2O$ | = | $C_7H_6O$ | + | $HCN$ | + | $2\,C_6H_{12}O_6$ |
| Amygdalin | | | | Benzaldehyd | | Blausäure | | Glykose. |

Auch die Zahl der abgeschiedenen Molecüle Traubenzucker ist eine wechselnde, so z. B. giebt, wie aus den angeführten Gleichungen ersichtlich, das Salicin 1, das Amygdalin 2, das Saponin 3, das Senegin 4 Molecüle Glykose. Einige Glykoside, wie Aescinsäure, Caïncin, Gratiosolin, Paristyphnin, und gewisse Glieder der im Pflanzenreiche weit verbreiteten Gruppe der Saponine (KOBERT, Centr. 91 b., 546 und 93, 33; WAAGE, Chz. 16, R. 379), sollen secundärer Natur sein, d. h. sie verlieren zunächst nur einen Theil ihres Zuckers, und liefern ein Abbauproduct, aus dem bei weiterer Hydrolyse nochmals Zucker hervorzugehen vermag (ROCHLEDER, J. pr. I, 102, 98). Zweifellos giebt es auch zahlreiche Glykoside, die mehrere verschiedene Zuckerarten in ihrem Molecüle enthalten; schon oben wurde angeführt, dass im Hesperidin, Isohesperidin, und Naringin, neben Glykose auch Rhamnose vorhanden ist; ebenso ergiebt das Digitonin Glykose und Galaktose (s. diese), das Digitalin Glykose und Digitalose (s. diese), u. s. f. Doch bedürfen in dieser, wie in so mancher anderen Hinsicht, die Glykoside noch neuer gründlicher Erforschung, da bei den meisten derselben die Deutung des thatsächlichen Materiales, bei vielen aber auch dieses selbst, mangelhaft und unzureichend erscheint.

## 7. Nachweis und Bestimmung der Glykose.

### a) Glykose allein, qualitativ.

Zum qualitativen Nachweise der Glykose sind zahlreiche Methoden bekannt, die — wie ein- für allemal vorausgeschickt sei — zwar, sobald die Anwesenheit von Glykose feststeht, sehr verwendbar und höchst empfindlich sind, sich jedoch zumeist nicht dazu eignen, im gegebenen Falle den Beweis zu erbringen, dass gerade Traubenzucker, und nicht ein anderer Zucker von ähnlicher Natur vorliege.

Eine Reaction, die für Glykose (und Glykose-bildende Gruppen) insoferne charakteristisch ist, als sie ausser ihr nur der, bisher bloss synthetisch dargestellten d-Gulose zukommt (s. diese), ist die Bildung von d-Zuckersäure bei der Oxydation. Nach TOLLENS und GANS (B. 21, 2149) dampft man 5 g des zu untersuchenden Zuckers mit 30 ccm Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,15 am Wasserbade zum dicken Syrupe ab, entfernt den Rest der Säure durch Zusatz von Wasser und nochmaliges Eindampfen, löst den

Syrup in 20 ccm Wasser, neutralisirt in der Wärme vorsichtig mit Kaliumcarbonat, und setzt hierauf, sowie nochmals nach dem Concentriren zur Syrupdicke, einige Tropfen Essigsäure zu. Falls Glykose vorhanden war, krystallisirt nun zuckersaures Kalium aus, das man auf porösem Porcellan absaugt, aus möglichst wenig Wasser umkrystallisirt, durch abermaliges Absaugen und durch Ueberspülen mit Wasserstaub von aller beigemengten Oxalsäure befreit, in Wasser löst, nach der Filtration mit Ammoniak neutralisirt, und hierauf mit einer wässerigen Lösung von 1,5 Thln. Silbernitrat versetzt; es scheidet sich zuckersaures Silber, $C_6H_8Ag_2O_8$, als milchiger, beim Rühren pulverig und leicht filtrirbar werdender Niederschlag ab, den man mit wenig Wasser wäscht, und im Dunklen über Schwefelsäure trocknet. Aus 5 g Glykose erhält man etwa 2 g dieses leicht identificirbaren Salzes (SOHST und TOLLENS, A. 245, 1).

Zur Erkennung der Glykose kann man sich ferner, obwohl schon mit minderer Sicherheit, ihres **Osazones** bedienen, von welchem man, nach dem schon wiederholt erwähnten Verfahren MAQUENNE's (C. r. 112, 799), aus 1 g Traubenzuckeranhydrid genau 0,32 g erhalten soll, und von dem 0,1 g, in 12 ccm warmem Eisessig gelöst, und nach dem Abkühlen sogleich im 100 mm-Rohre untersucht, eine Drehung von —0,85° ergeben. (FISCHER, B. 23, 385.) Ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit wegen, ist die Osazon-Reaction besonders zum Nachweise der Glykose im Harne geeignet; erwärmt man eine Lösung von nur 0,1 g Glykose in 50 g Wasser mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g Natriumacetat 30 Minuten im Wasserbade, so tritt noch starke Gelbfärbung, und beim Abkühlen Bildung des gelben krystallinischen, in Alkohol löslichen Niederschlages vom Schmelzp. 205 bis 210° ein (FISCHER, B. 17, 579); ebenso ergeben noch 5 ccm einer 0,01- bis 0,02 procentigen Glykoselösung, beim Kochen mit 5 ccm normaler Kalilauge und 1 bis 2 Thln. Phenylhydrazin, intensive Gelbfärbung, und beim Uebersättigen mit Essigsäure sofort eine starke gelbe Fällung (SCHWARZ, Chz. 12, R. 220). Sehr zuckerarme Harne muss man zunächst mit Bleiessig klären, und das eingeengte Filtrat mit dem etwa 20fachen der Glykose an freiem Phenylhydrazin, nebst dem etwa 30fachen an Essigsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbade erwärmen, und dann auf 20° abkühlen (LAVES, A. ph. 231, 366); selbst 0,03 Proc. Traubenzucker lassen sich noch sicher erkennen, wenn man die Lösung, nach einstündigem Kochen, im Wasserbade selbst ganz allmählich

erkalten, und hierauf noch 12 bis 14 Stunden ruhig stehen lässt (JOLLES, Chz. 18, 1590). Verschiedene Harne zeigen sich zwar nicht gleich empfindlich (JOLLES, Chz. 14, R. 263; Centr. 90 b., 610), auch geben zwar die des Menschen und des Hundes, nicht aber z. B. die des Pferdes oder Kaninchens direct (d. h. ohne vorherige Fällung mit Bleiessig) die Reaction (ROOS, H. 15, 503), im Ganzen ist aber diese nicht nur selbst bei 0,015 Proc. immer noch sehr scharf und deutlich, sondern auch genügend entscheidend und charakteristisch, besonders wenn man gewisse Vorsichtsmaassregeln anwendet (JAKSCH, H. 14, 379 und F. 24, 478; ROSENFELD, Centr. 88, 1278 und 90, 1030; FRANK, B. 26, R. 412; KISTERMANN, Centr. 93, 444). Zu diesen gehört hauptsächlich die mikroskopische Prüfung des, erforderlichen Falles aus Alkohol umkrystallisirten Niederschlages, der aus charakteristischen, feinen, spiessigen oder strahligen Krystallen besteht, die häufig zu Büscheln regelmässig radial gruppirter Nadeln angeordnet sind (JOLLES, a. a. O.; HIRSCHL, H. 14, 383; STÜDER, Centr. 89 b., 198), und bei 205 bis 210° schmelzen sollen; Glykuronsäure, die übrigens JOLLES nur in vier von 600 Harnproben vorfand, giebt nach HIRSCHL niemals so schön ausgebildete Krystalle von derartigem Habitus, und ausserdem entsteht bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade ein amorpher brauner Niederschlag.

Das Diphenylhydrazon (Schmelzp. 161°) ermöglicht ebenfalls einen sehr sicheren Nachweis des Traubenzuckers, insbesondere auch in Gegenwart anderer Zuckerarten, z. B. der Fruktose (FISCHER, B. 23, 805; STAHEL, A. 258, 242). — Nach WOLFF (B. 28, 160) gilt das Nämliche auch für das Benzhydrazid.

Zahlreiche qualitative Reactionen der Glykose beruhen auf der Bildung von Furfurol bei Zersetzungen derselben; schon die, beim Erhitzen von 0,05 mg Glykose in einem 6 bis 7 cm langen Reagensglase entstehende Menge Furfurol, ist in Form der prächtig roth gefärbten Salze des Furoxylidins leicht nachweisbar, indem man sich einer, mit etwas Alkohol versetzten Mischung gleicher Volume Xylidin und Eisessig bedient (SCHIFF, B. 20, 541; NEUMANN, Centr. 91 b., 264). Nach UDRÁNSZKY (H. 12, 355; 13, 248) kann man sogar noch 0,028 mg Traubenzucker, in einem Tropfen Wasser gelöst, erkennen, wenn man einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure, und etwas alkoholische Xylidin- oder α-Naphtol-Löung hinzufügt; nach Roos (H. 15, 513) hat man aber hierbei scharf darauf zu achten, dass das α-Naphtol nicht schon für

sich mit Schwefelsäure reagire, und wendet es besser in Chloroform gelöst an.

Auf Furfurolbildung beruht, nach MYLIUS (H. 11, 492), UDRÁNSZKY (H. 12, 355), und KRAMER (M. 7, 763), auch die sogen. RASPAIL'sche Reaction einer mit Schwefelsäure versetzten Glykoselösung mit gewissen Harzen, Gummiharzen, Oelen, u. s. f., sowie die sogen. PETTENKOFER'sche Gallen-Reaction (A. 52, 92). Die prachtvoll purpurrothe, ein specifisches Absorptions-Spectrum zeigende Lösung, erhält man bei letzterer Reaction am besten, wenn man eine Spur des Zuckers nebst etwas Gallensäure in 1 bis 3 Tropfen einer Mischung löst, die aus 5 Vol. concentrirter Schwefelsäure, oder (viel besser!) aus 5 Vol. gewöhnlicher syrupdicker Phosphorsäure und 1 Vol. Wasser besteht, und das Probirrohr durch Eintauchen in siedendes Wasser auf 70 bis 75° erwärmt (DRECHSEL, J. pr. II, 24, 45 und 27, 424). Glykocholsäure und Taurocholsäure, sowie Elaïn, zeigen die Färbung auch, nicht aber das Absorptionsspectrum (KRASSER, M. 7, 679; SCHULZE, A. 61, 266).

Gleichfalls auf Bildung von Furfurol sind die, zuerst von REICHL (D. 235, 232) und von IHL (Chz. 9, 231; N. Z. 17, 284 und 304) beobachteten Farbenreactionen zurückzuführen. Kocht man z. B. Glykose mit einigen ccm starker Salzsäure, die nur 1 pro Mille Orcin enthält, so entsteht eine gelbliche bis orangegelbe Färbung, und bei etwas grösserer Concentration der Lösung, eine gelbe bis gelbrothe Fällung, die sich in Alkali auflöst und grün fluorescirt; mit concentrirter Salzsäure und alkoholischem Orcin erhält man schon in der Kälte, viel rascher aber beim Erwärmen, eine dunkelgelbe Lösung, die auf Wasserzusatz einen prächtig grünen Niederschlag ausscheidet. Phenol und Salzsäure erzeugt eine violette Färbung, die mit Salpetersäure blutroth, mit Kalilauge oder Ammoniak weingelb wird (KRASSER, M. 7, 763); Menthol und concentrirte Schwefelsäure giebt eine gesättigt kirschrothviolette (LEUKEN, Chz. 10, R. 275); Campher und Schwefelsäure eine rosenrothe (NEITZEL, D. Z. 19, 441); Pyrogallol und starke Salzsäure eine hochrothe bis braunrothe; Thymol, Kresol, Guajakol, und Brenzcatechin eine zinnoberrothe; alkoholisches $\beta$-Naphtol eine gelbgrüne, prachtvoll grün fluorescirende (IHL, a. a. O.). Von ganz besonderer Empfindlichkeit und Schärfe, so dass sie selbst in der Kälte noch 0,00001 Proc. Glykose sicher erkennen lässt, ist die Reaction mit $\alpha$-Naphtol (MOLISCH, M. 7, 198); fügt man z. B. zu 0,5 ccm verdünnter Glykoselösung zwei

Tropfen alkoholische α-Naphtollösung von 15 bis 20 Proc., setzt hierauf 1 bis 2 ccm concentrirter Schwefelsäure zu, und schüttelt, so entsteht eine intensiv violette Färbung, die auf Wasserzusatz blauviolett wird, oder bei höherer Concentration eine Fällung, die sich in Alkohol oder Aether mit gelblicher, in Kalilauge mit goldgelber Farbe löst. Die violette bis rothviolette Lösung zeigt im grünen Theile des Spectrums ein scharf begrenztes Absorptionsband, das für Furfurol charakteristisch ist (UDRÁNSZKY, H. 22, 355 und 377; UDRÁNSZKY und BAUMANN, B. 21, 2744). Für sehr verdünnte Glykoselösungen räth MOLISCH (Chz. 11, R. 52), festes α-Naphtol anzuwenden, und die Schwefelsäure durch starke Salzsäure (am besten heisse) zu ersetzen, da mit ersterer auch andere Substanzen reagiren, z. B. Pepton, Albumin, und Caseïn (SEEGEN, Centr. 87, 100; LEUKEN, Chz. 10, R. 275), während nur die aus Zuckerarten entstehenden Farbstoffe in letzterer ganz unlöslich sind (MOLISCH, a. a. O.). Mit Phloroglucin und Salzsäure reagirt Glykose nicht (WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848); ebenso wenig mit Resorcin und Salzsäure, auch nicht beim Erwärmen (SELIWANOFF, B. 20, 181; MICHAEL und RYDER, Am. 9, 130); auf die Färbung der mit Resorcin und Salzsäure behandelten Lösung beim nachträglichen Kochen mit FEHLING'scher Flüssigkeit (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1359) ist bereits hingewiesen worden. Dass die oben erwähnten Farbstoffe aus Zersetzungsproducten des Zuckers gebildet werden, beobachtete zuerst TOLLENS (Chz. 11, 77; Centr. 87, 239), indem er wahrnahm, dass der aus 500 g Zucker entstehende Humus, 150 g Phenol zu einem harten, zähen, braunschwarzen Harze zu binden vermochte; nach IHL (N. Z. 17, 284) handelt es sich wirklich um Verbindungen der Phenole mit Humusstoffen, während nach UDRÁNSZKY (H. 12, 377) das in diesen enthaltene Furfurol die Hauptrolle spielt.

Eine scharfe Reaction auf Glykose ist die Abscheidung derselben in Form ihrer Benzoylverbindung (BAUMANN, B. 19, 3220); noch 1 bis 2 mg Traubenzucker geben, in 100 ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm Benzoylchlorid versetzt, und mit Natronlauge geschüttelt, einen deutlichen, flockigen, hauptsächlich aus Tetrabenzoat bestehenden Niederschlag. Suspendirt man diesen in einigen Tropfen Wasser, und fügt etwas concentrirte Schwefelsäure, und einige Tropfen alkoholisches α-Naphtol zu, so wird die Lösung rothviolett und zeigt das charakteristische Spectrum (UDRÁNSZKY, a. a. O.).

Indigo wird beim Kochen mit einer schwach alkalischen Glykoselösung zu Indigweiss reducirt (MULDER, F. 1, 96; NEUBAUER, F. 1, 220), besonders leicht, wenn man etwas Glycerin zusetzt (PRUDHOMME, D. 229, 547); ebenso wird Lackmus entfärbt (VOGEL, Pharm. Jahrb. 1862), desgleichen Alizarinblau (GRAEBE, B. 11, 522), Methylenblau (WOHL, Z. 38, 347; WENDER, Chz. 17, R. 228), und verdünnte Safraninlösung (CRISMER, Centr. 88, 1510). Pikrinsäure wird durch alkalische Glykoselösung zu Pikraminsäure reducirt, deren blutrothe Farbe auch noch bei grosser Verdünnung deutlich hervortritt (BRAUN, F. 4, 185); nach THIERY sind 0,012 Proc. Traubenzucker noch scharf, 0,004 Proc. noch ausreichend zu erkennen, wenn man 5 ccm der zu prüfenden Lösung mit 5 ccm kalt gesättigter Sodalösung und 2 ccm kalt gesättigter Pikrinsäurelösung aufkocht, wobei hinter einander gelbe, orangegelbe, rubinrothe, carmoisinrothe, und tief dunkelrothe Färbungen auftreten; GUILLAUME-GENTIL zufolge (Centr. 93 b., 338) färbt sich aber häufig die alkalische Pikrinsäurelösung schon von selbst röthlich, auch wirken z. B. bei Harnanalysen Kreatinin, Aceton, Harnsäure, u. s. f., störend, besonders in der Wärme. Alkalische Orthonitrophenylpropiolsäure-Lösung wird durch Glykose in Indigoblau verwandelt (BAEYER, B. 14, 1741); kocht man z. B. 5 ccm einer halbprocentigen Lösung der Säure in Natronlauge, mit etwas Wasser und 10 Tropfen eines diabetischen Harnes nur 15 Secunden auf, so entsteht, falls dieser 0,5 Proc. Glykose enthält, sofort eine intensiv dunkelblaue Färbung (HOPPE-SEYLER, H. 17, 83; QUIRINI, Centr. 94 b., 453). Nach JOLLES (Centr. 95, 176) liegt die Empfindlichkeitsgrenze dieser Methode bei 0,4 Proc., da aber andere Harnbestandtheile störend wirken, hat sie überhaupt nur einen orientirenden Werth. Eine alkalische Traubenzuckerlösung, mit Diazokörpern erwärmt, giebt intensiv dunkelrothe Färbungen (BAMBERGER und WULZ, B. 24, 2793); beim Erwärmen mit Phenol, Nitrosodimethylanilin, und etwas Zinkstaub, bildet sich Phenolblau (MÖHLAU, B. 16, 2851), beim Erwärmen mit Roshydrazin ein graublauer Farbstoff (ZIEGLER, B. 20, 1557), beim Erwärmen mit salpetersaurem Brucin eine anfangs gelbe, dann prächtig blaue Färbung (LINDO, Z. 28, 1067). Nitroalizarin wird zu $\beta$-Amidoalizarin reducirt (BRUNNER und CHUARD, B. 18, 445), Nitroprussidnatrium zu einer orangegelben bis tiefbraunen Substanz, deren intensiv gelbrothe Lösung noch bei 0,1 Proc. Glykose deutlich zu erkennen ist (ROSENBACH, Centr. 92, 966). Sehr charakteristisch ist das Verhalten zu

Diazobenzolsulfosäure: setzt man der Zuckerlösung eine frisch bereitete Lösung von 1 Thl. der krystallisirten Säure in 60 Thln. kaltem Wasser und etwas Natronlauge zu, und fügt einige Körnchen Natriumamalgam bei, so entsteht in der Kälte nach 10 bis 20 Minuten, beim Erwärmen sogleich, eine rothviolette bis tief kirschrothe, bläulich schimmernde Lösung (PENZOLDT und FISCHER, B. 16, 657); das Spectrum derselben zeigt im Grünen ein scharfes Band, und besitzt zwei Absorptionsmaxima, das erste schwächere ganz nahe der Linie *D*, das zweite stärkere kurz vor *G* (PETRI, H. 8, 291). Die Reaction, welche sehr scharf ist, und noch bei 0,1 Proc. Glykosegehalt eintritt, gelingt nicht, wenn man das Alkali oder das Reductionsmittel weglässt, oder statt Natronlauge Ammoniak anwendet (GRIESS, B. 21, 1832). Die, für einfachere Aldehyde charakteristische Reaction SCHIFF's (A. 140, 131), — rothviolette Färbung einer kalten, durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung — giebt die Glykose nach TIEMANN (B. 14, 791) und SCHMIDT (B. 14, 1848) nicht; nach VILLIERS und FAYOLLE (C. r. 119, 75; Z. 44, 1051) tritt zwar Röthung ein, aber nur dann, wenn man eine ohne jeden Ueberschuss schwefliger Säure allmählich entfärbte, und unter Luftabschluss aufbewahrte Fuchsinlösung anwendet. Die Glykose verbindet sich nicht mit Brenztraubensäure und $\beta$-Naphtylamin (DOEBNER, B. 27, 354), und reagirt nicht mit Phenylcyanat, sondern bildet damit nur Diphenylharnstoff (TESMER, B. 18, 972).

Viele, zum qualitativen Nachweise der Glykose dienende Verfahren beruhen auf der Reduction von Metallsalzen. Die Thatsache, dass Kupfersalze, insbesondere Kupfervitriol, in alkalischer Lösung, von Glykose unter Ausscheidung von rothem Kupferoxydul reducirt werden, wurde zuerst von BECQUEREL gefunden (A. ch. II, 47, 15), aber erst TROMMER (A. 39, 360) studirte dieselbe näher; er entdeckte die ausserordentliche Empfindlichkeit der Reaction, und gab an, dass 0,00001 Thle. Glykose noch durch den rothen Niederschlag, 0,000001 Thle. durch die, beim Halten gegen das Licht sichtbare rothe Färbung nachgewiesen werden können. Wendet man auf 1 Mol. Traubenzucker 4 Mol. Kupfervitriol und 40 Mol. Alkali an, so lässt sich bei 100° in 1 ccm Glykoselösung noch 0,025 mg Glykose nachweisen (MÜLLER und HAGEN, Pf. 23, 221), und bei 60° noch 0,33 mg in 5 ccm; bei 20° tritt die Reaction noch in 1 ccm einer $^1/_{10}$ procentigen Glykoselösung ein, während NEUBAUER (F. 1, 378) 0,2 mg, MALY (F. 10, 383) 1 mg, SEEGEN (Centr. 75, 223) 0,3 mg in 5 ccm als äusserste

Grenze bezeichnet hatten. Benutzt man zum Nachweise der Glykose ein Gemenge gleicher Volumina zweier Lösungen, deren eine 34,65 g Kupfervitriol, die andere 173 g Seignettesalz und 600 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1,2 im Liter enthält, so zeigt sich bei 100° ein Gehalt von 0,00000833 g Glykose in 1 ccm Wasser noch leicht und sicher, während bei 20° die Empfindlichkeit nur gering ist (MÜLLER und HAGEN; JASTROWITZ, Centr. 91 b., 263). Dass Lösungen, die als Alkali ausschliesslich Natrium enthalten, von Glykose nicht reducirt werden, wie z. B. MAUMENÉ behauptet (J. fabr. 27, 29; C. r. 100, 803), bestreiten andere Forscher auf das Bestimmteste.

Was den Nachweis von Traubenzucker im Harne mittelst der TROMMER'schen Probe anbelangt, so ist zu bemerken, dass trotz der grossen Empfindlichkeit derselben, die Resultate dennoch oft vieldeutig ausfallen, und daher beträchtliche Irrthümer entstehen, ja auch Glykosemengen bis 0,24 Proc. vorgetäuscht werden können (JOLLES, Centr. 95, 175); der Grund hiervon liegt darin, dass einerseits die Gegenwart gewisser Stoffe, z. B. der Harnsäure, der Harn- und Gallen-Farbstoffe, des Kreatins, des Kreatinins, des Albumins, der Ammoniumsalze, u. s. f., sowie jene vieler Arzneimittel (z. B. Chloral, Salicylsäure, Salol, Phenacetin, Antifebrin u. s. f.) die Abscheidung des Kupferoxyduls hindert bezw. fördert, und zwar ersteres zuweilen selbst dann, wenn ganz beträchtliche Mengen Glykose vorhanden sind (VULPIUS, Centr. 92. 340; WENDER, Centr. 94, 306; GRIMBERT, J. ph. V, 25, 421; JOLLES, Chz. 18, 1590; GRIGGI, Chz. 19, R. 29); andererseits wieder erzeugen manche Substanzen, z. B. die meisten Xanthinkörper. Niederschläge, die aus Kupferverbindungen und nicht aus Kupferoxydul bestehen (DRECHSEL, B. 25, 2454; KRÜGER, H. 18, 351; BALKE, J. pr. II, 47, 537). In manchen Fällen gelingt es, wenn man den Harn bis zur völligen Entfärbung über Blutkohle filtrirt, und diese dann auswäscht, alle (?) Glykose in den Waschwässern zu concentriren, während die übrigen Stoffe von der Kohle zurückgehalten werden (SEEGEN, Centr. 93, 136); in anderen zieht man es vor, den Traubenzucker zunächst mittelst Alkohol und Kalilauge (oder Barythydrat), mittelst Kupfersulfat und Natronlauge, oder mittelst ammoniakalischen Bleiessigs auszufällen (BENCE-JONES, J. pr. I, 15, 246; SALKOWSKI, H. 3, 79; BÖDEKER, A. 117, 111); in noch anderen endlich muss man zu weiteren, bestätigenden Reactionen greifen. Häufig lässt sich die störende Wirkung reducirender Nebenstoffe durch starke (fünf- bis zehnfache) Ver-

dünnung beseitigen, die deren Einfluss fast unmerkbar macht (ZEHUISSEN, Centr. 95, 364). Liegen sehr salzreiche Harne vor, so empfiehlt FOCKE (Chz. 18, R. 197), zunächst 10 g mit 5 g Kupfersulfatlösung (1:9) aufzukochen, zum völlig erkalteten Filtrat 2 g Sodalösung (1 : 9) zu setzen, nach dem Umschütteln absitzen zu lassen, hierauf einige Tropfen dieser Flüssigkeit zu einem heissen Gemische aus 1 Thl. FEHLING'scher Lösung mit 1 Thl. Wasser zu fügen, und aufzukochen.

An Stelle der TROMMER'schen sind auch noch andere Kupferlösungen zum gleichen Zwecke vorgeschlagen worden. ICERY (A. ch. IV. 5, 394) benutzt eine Lösung von Kupfervitriol in viel concentrirter Kalilauge, deren tiefblaue Farbe während des Kochens mit etwa 3 Vol. der zu untersuchenden Flüssigkeit, bei Anwesenheit von Traubenzucker binnen einigen Minuten schön violettroth wird. CAMPANI (F. 11, 321) verwendet einige ccm eines Gemisches von concentrirtem Bleiessig und verdünnter Kupferacetatlösung, womit Gelbfärbung, oder Bildung eines gelben Niederschlages eintritt. BARFOËD (F. 12, 27) gebraucht eine Lösung von 1 Thl. krystallisirtem neutralem Kupferacetat in 15 Thln. Wasser, von der 200 ccm mit 5 ccm Essigsäure von 38 Proc. versetzt sind, — mittelst welcher MÜLLER und HAGEN (Pf. 22, 325) noch $^1/_{128}$ Proc. Glykose bei 12stündigem Stehen der Lösung bei 45° nachwiesen. Beim Kochen derselben bildet das essigsaure Kupfer basische Salze, und das dabei frei werdende Kupferoxyd oxydirt den Traubenzucker (HERZFELD, N. Z. 3, 165); das essigsaure Kupfer lässt sich nicht durch ameisensaures Kupfer ersetzen (MÜLLER, D. 229, 99). Eine Kupferlösung, die schon in der Kälte reducirt wird, erhält man nach BECQUEREL (A. ch. II, 47, 15), wenn man eine Lösung von 6,25 g Kupfervitriol in 50 ccm Wasser, unter starkem Rühren in 100 ccm Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,20 eingiesst, so dass alles gelöst bleibt; KRANTZ (J. ph. III, 13, 363) empfiehlt zu demselben Zwecke eine Lösung von 2 g Kupfervitriol und 4 g festem Aetzkali in 600 g Wasser, GAWALOWSKI eine Lösung von Kupferammoniumtartrat.

POLACCI schlägt vor, frisch gefälltes Eisenhydroxyd in verdünnter Natronlauge zu suspendiren, das bei der Reduction entstehende Eisenoxyd in verdünnter Schwefelsäure zu lösen, und es mit Ferrocyankalium nachzuweisen, eine Reaction, die nach MAZZARA (G. 1878, 781) für Glykose nicht charakteristisch genug ist. LÖWENTHAL (J. pr. I, 73, 71) verwendet ein klares Gemisch von Eisenchlorid mit Soda und Natriumtartrat, das sich beim

Kochen mit Traubenzucker dunkel färbt, und einen starken braunen Niederschlag giebt; MARSON (J. ph. V, 16, 306) empfiehlt mit einer alkalischen Ferrosulfat-Lösung aufzukochen, wobei eine dunkelgrüne, allmählich schwarz werdende Färbung bezw. Fällung auftritt; LANDWEHR (B. 19, 2726) räth, einen Ueberschuss der verdünnten Zuckerlösung mit einer Lösung von zwei Tropfen zehnprocentigen Eisenchlorides in 60 ccm Wasser zusammenzubringen, und die, besonders in einer weissen Porcellanschale deutlich hervortretende schwefelgelbe Färbung zu beobachten.

Nach FRANCQUI (Z. 16, 500) benutzt man die, schon von BÖTTGER (J. pr. I, 51, 431; Z. 7, 257) entdeckte Ausfällung von metallischem Wismuth aus einer Probeflüssigkeit, die man erhält, indem man eine Lösung von Wismuthnitrat mit viel Aetzkali erwärmt, und dann langsam Weinsäure zusetzt, bis die entstandene Fällung wieder gelöst ist. Wie BRÜCKE (W. 1875, 6) angiebt, kann man noch 0,01 Proc. Glykose nachweisen, wenn man der betreffenden Flüssigkeit $^1/_2$ Vol. starker Natronlauge zusetzt, gut schüttelt, eine Spur basisches Wismuthnitrat zugiebt, und dann aufkocht. Nach DUDLEY (F. 20, 1) verfährt man am besten so, dass man basisches Wismuthnitrat in möglichst wenig reiner Salpetersäure auflöst, die gleiche Menge Essigsäure zufügt, auf das acht- bis zehnfache Volumen verdünnt, und der, mit Natronlauge stark alkalisch gemachten, siedenden Glykoselösung, ein bis zwei Tropfen dieser Flüssigkeit beimischt; bei sehr verdünnter Zuckerlösung muss man längere Zeit im Kochen erhalten. ALMÉN (Centr. 89 b., 516) empfiehlt eine Lösung von 2 g Wismuthsubnitrat und 4 g Seignettesalz in 100 g Kalilauge von 1,33 specifischem Gewichte, MÉHU (J. ph. V, 16, 145) eine zu 1 Liter aufgefüllte Lösung von 15,3 g Subnitrat, 30 g Weinsäure, und 80 g Natronhydrat, NYLANDER (H. 8, 175) eine Lösung von 2 g Subnitrat und 4 g Seignettesalz in 100 g Natronlauge von 8 Proc.; nach eintägigem Stehen über Glaswolle filtrirt, soll diese letztere Lösung Jahre lang unverändert haltbar bleiben, und sich deshalb, und infolge ihrer grossen Empfindlichkeit, besonders zur Prüfung des Harnes eignen. In der That entsteht auf Zusatz von 0,1 Vol. derselben noch bei 0,2 Proc. Glykose ein starker dunkelgrauer Niederschlag, bei 0,1 Proc. noch eine graue Fällung (AMBÜHL, Centr. 92, 723), und noch bei 0,03 bis 0,025 Proc., ja selbst bei 0,01 Proc. eine Bräunung, die besonders deutlich hervortritt, wenn man etwa zwei Minuten im Salzbade kocht, und erst nach völligem Erkalten beobachtet (JOLLES, Chz. 14, R. 263; HEINEBUSCH, Centr.

94 b., 115). In Gegenwart von Albumin, Nucleïn, Glykuronsäure-Derivaten, u. s. f., wird aber die NYLANDER'sche Lösung ebenfalls reducirt, selbst wenn Glykose gänzlich fehlt, und mittelst Phenylhydrazin nicht nachgewiesen werden kann. (STUDER, Centr. 89 b., 199; BUCHNER, Centr. 95, 236); nach KISTERMANN (Centr. 93, 444) ist daher auch die Wismuthreaction hauptsächlich nur von negativem Werthe, d. h. ihr Ausbleiben schliesst die Anwesenheit von Traubenzucker aus, während ihr Eintritt nur dann derartig erfolgt, dass er sicher dem Traubenzucker zuzuschreiben ist, wenn mindestens 0,3 Proc. Glykose im Harne vorhanden sind (JOLLES, Centr. 95, 175). — Erwähnt sei noch, dass eine schwach alkalische glycerinhaltige Lösung von Kupfer und Wismuth, die man mit der vier- bis fünffachen Menge reiner Glykose versetzt, beim Stehen in der Kälte ausschliesslich Kupferoxydul fallen lässt, während Wismuth erst beim Kochen ausgeschieden wird, und zwar als völlig reiner metallischer Schlamm (LÖWE, F. 22, 498).

TOLLENS (B. 15, 1635 und 1828; Z. 32, 710) verwendet zum Nachweise der Glykose ein jedesmal frisch zu bereitendes Gemisch gleicher Gewichte zweier, getrennt aufzubewahrender Lösungen von je 1 Thl. Silbernitrat bezw. Aetznatron in 10 Thln. Wasser, welchem man tropfenweise Ammoniak bis zur völligen Auflösung des Silberoxydes zusetzt. Bei einer Verdünnung von 1 Thl. Glykose auf 1000 Thle. Wasser, bringt diese Lösung, schon in der Kälte, binnen einer Viertelstunde starke Reduction hervor, und zwar unter Bildung eines Silberspiegels; aber selbst bei der Verdünnung 1 : 100 000 tritt binnen zwei Tagen noch schwache Reduction ein. In der Wärme ist die Reaction noch empfindlicher, doch ist hier Vorsicht nöthig, da sich Knallsilber bilden kann (SALKOWSKI, B. 15, 1738); aus diesem Grunde soll man auch die fertige Lösung nicht länger als einige Tage, und womöglich im Dunklen, aufbewahren, auch sie nicht an offener Luft verdampfen oder kochen (TOLLENS, a. a. O.). Bemerkt sei, dass, neben sehr vielen anderen Stoffen, auch schon Glycerin die nämliche Reduction und Spiegelbildung verursacht (PALMIERI, G. 1882, 206; KILIANI, B. 16, 2414).

Versetzt man fünf Tropfen einer Glykoselösung mit fünf Tropfen einer Goldchloridlösung von 0,001 Proc. und fünf Tropfen fünfprocentiger Kalilauge, und kocht auf, so tritt nach dem Abkühlen eine prächtig violette Färbung ein, die noch 0,0001 Proc. Traubenzucker mit aller Schärfe zu erkennen gestattet (AGOSTINI, J. ph. V, 14, 464).

Nach HEINRICH (Z. 28, 673) lässt sich noch 0,025 Proc. Glykose auffinden, wenn man zu der kalten Lösung derselben ein gleiches Volumen einer Probeflüssigkeit setzt, die im Liter 25 g Jodkalium, 18 g ganz reines und trockenes Quecksilberjodid und 10 g Aetzkali enthält, wobei ein grüngelber Niederschlag (Jodidjodür?) gefällt wird. Ausserordentlich empfindlich ist auch die Reaction mit einer stark alkalischen Lösung von fertigem Kaliumquecksilberjodid, welche einen weissgelben, jedoch bald nachdunkelnden Niederschlag erzeugt, der auf Zusatz von Cyankalium sofort schwarz wird (CRISMER, Chz. 13, R. 198).

Auf Zusatz ammoniakalischen Bleiessigs zu Glykoselösung (noch von 0,1 Proc.) entsteht eine weisse Fällung, die sich langsam beim allmählichen Erwärmen, rascher beim Kochen, schön purpurroth färbt (SCHMIDT, A. 109, 102; RUBNER, Centr. 85, 21). Ein Körnchen einer Schmelze aus 45 Thln. Ammoniumnitrat und 34 Thln. fein gepulvertem Bleinitrat, der noch 21 Thle. Bleioxyd zugesetzt sind, ergiebt noch mit 0,005 g Traubenzucker eine intensiv kirschrothe Färbung (PLESSY, S. ind. 34, 410).

Neutrales molybdänsaures Ammoniak wird, nach GAWALOWSKI, von kochender Glykoselösung nach einiger Zeit schön blau gefärbt.

Zum mikrochemischen Nachweise von Glykose in der Pflanze bedient man sich, nach SACHS, vorzugsweise der Kupferreaction; aber auch MOLISCH's Reaction mit $\alpha$-Naphtol oder Thymol ist häufig mit Vortheil anwendbar (M. 7, 198).

## b) Glykose allein, quantitativ.

Polarisationsmethode. Die quantitative Bestimmung der Glykose in Lösungen, die keine anderen optisch activen Substanzen enthalten, kann, sobald die Birotation beseitigt ist, auf polarimetrischem Wege geschehen, und es lässt sich hierzu ein Saccharometer mit Quarzkeilcompensation, oder ein Polaristrobometer mit Kreisgradtheilung benutzen. Mittelst der beiden, bereits oben erwähnten Interpolationsformeln, die unter Berücksichtigung der veränderlichen specifischen Drehung berechnet wurden, hat LANDOLT eine diesbezügliche Tabelle aufgestellt, der beispielsweise folgende Werthe entlehnt sind ($l = 2$ dm, $t = 20^0$, Strahl $D$):

| Drehungswinkel für $l = 2$ dm, Strahl $D$ | Gramme Glykoseanhydrid in 100 g Lösung | Gramme Glykoseanhydrid in 100 ccm Lösung |
|---|---|---|
| 1° | 0,93 | 0,94 |
| 5° | 4,62 | 4,72 |
| 10° | 9,09 | 9,43 |
| 15° | 13,40 | 14,11 |
| 20° | 17,54 | 18,78 |
| 25° | 21,53 | 23,42 |
| 30° | 25,35 | 28,04 |
| 35° | 29,02 | 32,64 |
| 40° | 32,52 | 37,21 |

Benützt man ein SOLEIL-SCHEIBLER'sches, oder ein Halbschatteninstrument, so ist zu berücksichtigen, dass 1° desselben 0,3448° ± 0,0008 Kreisgraden entspricht (LANDOLT, Z. 38, 31), und für $l = 2$ dm bei mittlerer Concentration 0,328 g Glykoseanhydrid in 100 ccm Lösung anzeigt; nach RIMBACH (B. 27, 2282) ist für $c = 10$ bis 25, und für Natrium-, Gas-, Petroleum- und durch Kaliumbichromat gesichtetes Auerlicht, 1° Ventzke = 0,3440 Kreisgraden zu setzen; der von GRIMBERT (J. ph. V, 26, 253) angegebene Werth von 0,2165° ist zu niedrig. Um die gefundenen Zahlen auf Traubenzucker-Hydrat umzurechnen, hat man sie um ein Zehntel ihres Betrages zu erhöhen.

Optische Harnanalysen sind in der Regel wenig zuverlässig, theils weil fremde drehende Substanzen (namentlich auch gewisse Arzneistoffe) zugegen sein können, theils weil die Gegenwart dieser, oder auch anderer Stoffe, die Rotation der Glykose häufig störend beeinflusst, oder selbst ganz aufhebt; Klärungen mit Bleiessig dürfen in solchen Fällen nicht vorgenommen werden, da es erwiesen ist, dass hierbei Traubenzucker zuweilen mit niedergerissen wird. Längeres Erwärmen der zu polarisirenden Lösungen an der Luft ist zu vermeiden, da es unter Umständen Zersetzungen veranlasst, und die Rotation vermindert; alkoholischen Lösungen soll man keinesfalls Bleiessig zusetzen, da hierbei, nach Angabe verschiedener Forscher, Glykose ausgefällt werden kann.

Gährungsmethode. Der Gehalt relativ reiner Glykoselösungen lässt sich auch bemessen, indem man sie der alkoholischen Gährung unterwirft, und sobald diese vollendet ist, die Menge der entwickelten Kohlensäure, oder die des entstandenen Alkohols bestimmt. Einige Forscher ziehen die erstere, andere, z. B. TOLLENS (A. 233, 196), die letztere Methode vor; 1 g Gly-

koseanhydrid entspricht nach PASTEUR 0,4665 g, nach DRAGENDORFF 0,4888 g Kohlensäure, oder, nach PASTEUR, 0,4814 g Alkohol. Nach TOLLENS fügt man zu 50 bis 100 ccm der zu prüfenden Zuckerlösung 2 bis 3 ccm frischen, ausgewaschenen Hefebrei, und lässt einige Tage bei 20 bis 30° stehen; handelt es sich nicht um Fruchtsäfte oder dgl., so muss man 40 ccm einer Nährlösung zusetzen, die durch kurzes Kochen von 20 g Hefebrei mit 50 ccm Wasser bereitet wird, denn ohne Nährstoffe vermag die Hefe nicht zu gedeihen, und die Gährung verläuft sonst langsam und unvollständig (TOLLENS und STONE, B. 21, 1572; Z. 38, 1156).

Die Ergebnisse der Gährungsmethode zeichnen sich meist nicht durch grosse Zuverlässigkeit aus; um aber überhaupt vergleichbare Zahlen zu erhalten, ist es nothwendig, die Gährung unter ganz bestimmten Bedingungen stattfinden zu lassen, weil, wie JODLBAUER (Z. 38, 308) nachwies, nur unter diesen constante Resultate erzielt werden können. Folgende Punkte hat man hauptsächlich zu beobachten: 1. Die Hefe muss kräftig und völlig frisch sein, denn alte Hefe verliert fortwährend an stickstofffreier Trockensubstanz, erregt langsame und unvollständige Gährung, und entwickelt aus dem Zucker einen zu kleinen Procentsatz Kohlensäure. 2. Auf 100 Thle. des Zuckers soll man nicht mehr als 50 Thle. teigförmiger Hefe nehmen, sonst tritt, und zwar unter Umständen schon vor der völligen Vergährung des vorhandenen Zuckers, sogenannte „Selbstgährung“ ein, die bis 15 Proc. Kohlensäure von der Hefentrockensubstanz liefern kann; da eine solche auch in Gegenwart von 0,02 Proc. Schwefelsäure erfolgt, so wird sie nicht, wie NAEGELI annahm, durch Spaltpilze hervorgerufen, vielmehr ist sie, nach LÖW (Centr. 92 b, 1074), einer Verzuckerung und Vergährung des Hefenschleimes (pflanzlichen Glykogens?) zuzuschreiben. 3. Man muss den freien Sauerstoff ausschliessen, welcher nicht für die Gährung, sondern nur für das Wachsthum der Hefe nöthig ist, und bei reichlichem Zutritte einen Zuckerverbrauch zu Zwecken des letzteren bewirkt; im Wasserstoffstrome, der ausserdem (wie jede constante Flüssigkeitsbewegung) die Gährung befördert, erfolgt diese sogar rascher und intensiver, allerdings aber nur so lange, als kräftige und ausgebildete Hefenzellen vorhanden sind, weil eine Regeneration derselben nicht stattzufinden vermag. 4. Man muss das Temperatur-Optimum (von 34° C.), und die günstigste Concentration (von 8 Proc.) einhalten, da sonst die Gährung erheblich langsamer, wenn auch selbst bei 0,1procentiger Lösung noch vollständig ver-

läuft. 5. Man muss Nährlösung zusetzen, am besten HAYDUCK'sche (25 g Kaliumphosphat, 8 g krystallisirtes Magnesiumsulfat, und 20 g Asparagin, gelöst in 1 Liter Brunnenwasser), weil hierdurch die Gährdauer, die sonst der Hefenmenge proportional ist, erheblich verkürzt wird, und zwar desto erheblicher, je geringer die Hefenmenge auf 1 Thl. des Zuckers ist; 0,1 procentige Lösung vergährt sogar ohne Nährlösung überhaupt nicht, mit dieser aber vollständig und sehr leicht. 6. Man hat die erforderliche Gährdauer abzuwarten, die bei 34° C. für Glykose wenigstens 20 Stunden beträgt. — Zur Ausführung der Bestimmung löst man demgemäss eine Substanzmenge, die 2 g Glykose enthält, in 25 ccm Wasser, fügt 1 ccm Nährlösung bei, setzt 1 g frische, gereinigte, auf einer Thonplatte entwässerte Bierhefe zu, lässt im Wasserstoffstrome, der durch eine Capillare bis auf den Boden des Kölbchens geleitet wird, bei 34° gähren, überzeugt sich nach 20 Stunden, ob vollständige Vergährung eingetreten ist (am besten mittelst der Osazonprobe), schliesst, wenn dies der Fall ist, den Wasserstoffstrom, kocht fünf Minuten, wobei das Gasentwickelungsrohr zunächst einen Rückflusskühler passiren muss, leitet 20 Minuten Luft durch das Kölbchen, und wägt schliesslich die über Schwefelsäure getrocknete, durch Aetzkali absorbirte Kohlensäure.

Nach BAU (Chz. 17, 392) hat man, den neueren Forschungen auf dem Gebiete der Gährungserscheinungen Rechnung tragend, auch sorgfältig darauf zu achten, dass die zu vergährende Lösung völlig sterilisirt, und die anzuwendende Hefe in Reincultur befindlich ist. War die Vergährung eine vollständige, so muss die Lösung ganz klar sein, darf beim Stehen oder Umschütteln kein Gas entwickeln, beim Schütteln nach 24 stündigem Stehen bei 10 bis 15° keinen inneren Druck zeigen, an Gewicht binnen 24 Stunden nicht abnehmen, und auf Zusatz neuer Hefe nebst Nährlösung, auch binnen drei Tagen, bei 25°, keine neue Gährung eingehen.

Bei Harnanalysen empfiehlt es sich, stets einen Parallelversuch mit normalem Harne zu machen und womöglich auch die, etwa von der Hefe (welche rein und völlig stärkefrei sein muss) allein entwickelte Kohlensäuremenge zu controliren; durch Vergleich der Gasvolumina soll man dann noch 0,05 Proc. Glykose sicher bestimmen können (EINHORN, Centr. 86, 44; FLEISCHER, Centr. 88, 62; ANTWEILER u. BREITENBEND, Pf. 28, 179; GRÉHANT und QUINQUAUD, C. r. 106, 1249). Dieselbe Genauigkeit erreicht man nach WORM-MÜLLER (Pf. 33, 211) durch Bestimmung der Differenz des Reductionsvermögens der Lösung vor und nach der

Gährung; ROBERTS will statt dessen die Dichteabnahme der Lösung messen, welches Verfahren sich nach WORM-MÜLLER als sehr genau bewährt, sobald mehr als 0,5 Proc. Glykose vorhanden ist, während anderen Falles Unregelmässigkeiten eintreten, die weitere Berechnungen erforderlich machen (BUDDE, H. 13, 326). JOLLES (Centr. 95, 176) fand die Empfindlichkeitsgrenze selbst der sorgsamst ausgeführten Gährungsprobe bei 0,1 Proc., und hält dieselbe für nicht mehr ausreichend, sobald der Harn weniger als diese Menge Glykose führt; auch nach PANSINI (Centr. 95, 166) versagt die Gährmethode in manchen Fällen gänzlich, obwohl allen anderen Reactionen zufolge die Gegenwart gewisser Mengen Glykose feststeht.

Colorimetrische Methoden. Nach DUBRUNFAUT sowie nach MOORE-HELLER (Centr. 93 b., 339) kann man den Glykosegehalt verdünnter Lösungen bestimmen, indem man sie mit Alkali oder Aetzkalk kocht, und die Färbung mit jener von Lösungen bekannten Gehaltes vergleicht; JOHNSON (Mon. III, 13, 939) empfiehlt zu demselben Zwecke, mit alkalischer Pikrinsäurelösung zu kochen, und als Standardmuster Lösungen von Eisenacetat, oder Eisenchlorid und etwas Essigsäure zu verwenden. Nach NEITZEL (N. Z. 32, 13) lassen sich auch die Reactionen von IHL und MOLISCH benützen, wobei man die Mischungen stets in genau gleicher Weise herzustellen, und mit Lösungen von bekanntem Gehalte zu vergleichen hat; festgestellt wird dabei die Zeit, welche vom Beginne der Vermischung an, bis zum Verschwinden einer constanten Lichtquelle, welche ursprünglich die Lösung zu durchleuchten vermag, verstreicht.

Kupfermethoden. Das von TROMMER bereits zur quantitativen Bestimmung der Glykose empfohlene Kupferreductionsverfahren wurde von BARRESWILL (J. ph. 6, 361) wesentlich verbessert, indem derselbe in der alkalischen Lösung von weinsaurem Kupfer eine haltbare und leicht anzufertigende Probeflüssigkeit fand; aber erst FEHLING (A. 72, 106, und 106, 75) war es vorbehalten, sowohl eine genaue Vorschrift zur Bereitung derselben zu geben, als auch ein festes Reductionsverhältniss zwischen Glykose und Kupferoxyd aufzustellen, als welches er 1:5 fand. An Stelle des von ihm gebrauchten neutralen weinsauren Kalis, führte BÖDEKER das Seignettesalz ein; im Uebrigen blieb die Vorschrift zwar im Principe bestehen, erlitt aber in Bezug auf die Mengen der einzelnen Bestandtheile die verschiedensten Abänderungen, deren einige im Folgenden angeführt sind:

| | g | | g | | | | | aufgefüllt auf | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 40,00 | $CuSO_4$ + | 160 | neutr. weins. Kali + | 600–700 g | Natronlauge | (spec. Gew. 1,12) | 1154,4 ccm | FEHLING |
| 2. | 34,64 | „ | 150 | „ „ „ | 600—700 ccm | „ | ( „ „ 1,12) | 1 Liter | MOHR |
| 3. | 35,00 | „ | 10 | „ „ „ | 400 g | „ | ( „ „ 1,14) | 1 „ | LAGRANGE |
| 4. | 34,639 | „ | 173 | „ „ „ | 600 „ | „ | ( „ „ 1,12) | 1 „ | SONNERAT |
| 5. | 40,00 | „ | 160 | „ „ „ | 130 „ | festes Natron | — | 1 „ | BOUSSINGAULT |
| 6. | 40,00 | „ | 160 | „ „ „ | 150 „ | „ „ | + 100 g festes Kali | 1155 ccm | POGGIALE |
| 7. | 40,00 | „ | 100 | saures „ „ | 600 ccm | Natronlauge | (spec. Gew. 1,12) + 75 g kryst. Soda | 1 Liter | BERTHELOT |
| 8. | 34,65 | „ | 173 | Seignettesalz | 480 „ | „ | ( „ „ 1,14) | 1 „ | BÖDEKER |
| 9. | 34,65 | „ | 173 | „ | 600—700 g | „ | ( „ „ 1,12) | 1 „ | HOPPE-SEYLER |
| 10. | 34,639 | „ | 173 | „ | 480 „ | „ | ( „ „ 1,14) | 1 „ | GORUP-BESANEZ |
| 11. | 6,28 | „ | 34,6 | „ | 100 ccm | „ | ( „ „ 1,14) | 200 ccm | KROCKER |
| 12. | 34,639 | „ | 173 | „ | 500 g | „ | ( „ „ 1,12) | 1 Liter | NEUBAUER |
| 13. | 40,00 | „ | 160 | „ | 600—700 „ | „ | ( „ „ 1,20) | 1154,4 ccm | GRIMAUX |
| 14. | 34,64 | „ | 143 | „ | 600—700 „ | „ | ( „ „ 1,12) | 1 Liter | RIETH |
| 15. | 4,00 | „ | 20 | „ | 70 „ | „ | ( „ „ 1,20) | 115,5 ccm | LIEBERMANN |
| 16. | 34,64 | „ | 200 | „ | 600—700 „ | „ | ( „ „ 1,20) | 1 Liter | SCHORLEMMER |
| 17. | 36,46 | „ | 200 | „ | 500 ccm | „ | ( „ „ 1,199) | 1 „ | VIOLETTE |
| 18. | 36,40 | „ | 200 | „ | 300 „ | „ | ( „ „ 1,20) | 1 „ | PÉLIGOT |
| 19. | 34,65 | „ | 137 | „ | 480 „ | „ | ( „ „ 1,20) | 1 „ | GIRARD |
| 20. | 34,65 | „ | 150 | „ | 250 „ | „ | ( „ „ 1,32) + 10 ccm Schwefels. | 1 „ | DENIGÈS |
| 21. | 34,632 | „ | 178 | „ | 125 g | festes Kali | — | 2 „ | HOLDEFLEISS |
| 22. | 375,00 | „ | 188 | „ | 166 „ | „ „ | — | 9 „ | MAUMENÉ |
| 23. | 35,00 | „ | 175 | „ | 125 „ | „ „ | — | 2 „ | MAERCKER |
| 24. | 34,60 | „ | 173 | „ | 125 „ | „ „ | — | 1 „ | ALLIHN |
| 25. | 34,50 | „ | 173 | „ | 60 „ | „ „ | — | 1 „ | FRÜHLING |
| 26. | 69,20 | „ | 346 | „ | 250 „ | „ Natron | — | 2 „ | LEHMANN |
| 27. | 39,34 | „ | 197 | „ | 125 „ | „ „ | — | 1 „ | WEIL |
| 28. | 24,95 | „ | 140 | „ | 25 „ | „ „ | — | 1 „ | POLITIS |
| 29. | 40,00 | „ | 105 | Weinsäure | 130 „ | „ „ | + 80 g festes Kali | 1 „ | PASTEUR |

Bei Anwendung aller dieser Lösungen, gleichviel, ob dieselben zur volumetrischen oder gewichtsanalytischen Bestimmung der Glykose dienten, nahm man allgemein als unumstösslich an, dass 1 „Atom" Traubenzucker 5 „Atome" Kupferoxyd reducire, obwohl einzelne Forscher wiederholt auf das Irrige dieser Meinung hinwiesen. Schon MULDER bemerkte, dass das Glykoseäquivalent der FEHLING'schen Lösung kein constantes sei, sondern mit der Concentration und Alkalität derselben variire, und zahlreiche andere Arbeiten, besonders die von CLAUS (J. pr. II, 4, 63) und NEUBAUER (A. ph. II, 71, 278) bestätigten dies, und zeigten, dass das von FEHLING aufgestellte Reductionsverhältniss nur unter genauer Einhaltung der von ihm angegebenen Bedingungen gültig sei. PATTERSON (Z. 22, 607; N. 25, 149) und LOISEAU (C. r. 1873. 26) stellten ebenfalls den grossen Einfluss der Concentration und der Alkalität, sowie der Dauer der Einwirkung fest; Letzterer, sowie GUNNING (J. fabr. 19, 25) fanden auch, dass sich FEHLING'sche Lösung bereits bei längerem Kochen mit viel destillirtem Wasser zersetzt, wobei sich kohlensaures Kupfer und weinsaurer Kalk ausscheiden (VIARD, J. fabr. 19, 43), und dass stark alkalische Lösungen, auch ohne dass Kupfer ausfällt, ihren Titer langsam verändern, was nach LÖW (J. pr. II, 18, 298) auf der Oxydation der Weinsäure durch absorbirten Sauerstoff beruht. Endlich war auch aus DUBRUNFAUT's Angaben, deren Richtigkeit später durch DUCLAUX (Z. 37, 961), EDER (M. 6, 495), SONNERAT, (S. B. 1883, 116) und SCHMOEGER (Z. 41, 797) bestätigt wurde. bekannt, dass FEHLING'sche Lösung beim Aufbewahren, noch mehr aber beim Kochen, Glas angreife, und langsam schon im Finstern viel rascher aber (und zwar namentlich in concentrirtem Zustande), im Sonnenlichte Zersetzung erleide, als deren Producte Ameisensäure, ein blaues Kupfer-Alkali-Tartrat, Kupferoxydul, zuweilen auch metallisches Kupfer, und noch andere Stoffe auftreten; auch auf den zersetzenden Einfluss des in die Lösung fallenden Staubes. den AMATO (G. 14, 57) ebenfalls später bestätigte, hatte DUBRUNFAUT als auf eine beachtenswerthe Fehlerquelle hingewiesen. Trotzdem blieb das Reductionsverhältniss 1:5 in allgemeinem Gebrauche; erst den umfassenden Untersuchungen von SOXHLET. (J. pr. II, 21, 227; Z. 28, 368) war es vorbehalten, die bei der Reduction der alkalischen Kupferlösung durch Glykose stattfindenden Vorgänge vollkommen klarzustellen.

SOXHLET zeigte vor Allem, dass bei der Einwirkung einer Zuckerlösung auf FEHLING'sche Lösung beliebiger Concentration

die ersten Antheile am stärksten, und die folgenden immer schwächer reduciren, auch wenn man die Lösungen kalt mischt, und dann erst erwärmt; das Reductionsverhältniss ist daher von der Concentration abhängig, und jeder für dasselbe gefundene Werth ist nur für die nämliche Concentration gültig, bei der er bestimmt wurde; um also zu richtigen Resultaten zu gelangen, muss bei der Untersuchung einer Traubenzuckerlösung, und bei der Titerstellung der Kupferlösung, die gleiche Concentration eingehalten werden. SOXHLET benutzt eine Kupferlösung, die durch Vermischen gleicher Volumina zweier getrennt aufbewahrter Lösungen bereitet ist, wie dies schon KRAUSE und STAEDELER (Centr. 1854, 936), und GRAEGER (F. 7, 490) empfahlen; die eine Lösung enthält 34,639 g Kupfervitriol in Wasser zu 500 ccm gelöst, die andere 173 g Seignettesalz, gelöst in 400 ccm Wasser, und 100 ccm einer Natronlauge, die 516 g Aetznatron im Liter enthält. Setzt man zu einem siedenden Gemische von je 25 ccm dieser beiden unverdünnten Lösungen, 50 ccm einer einprocentigen Glykoselösung, und kocht zwei Minuten, so reducirt 0,5 g der Glykose 105,2 ccm; verwendet man aber eine, mit 4 Vol. Wasser verdünnte Lösung, so reducirt 0,5 g Glykose nur 101,1 ccm. Ein Molecül wasserfreier Glykose in einprocentiger Lösung reducirt daher 5,26 Mol. Kupferoxyd aus unverdünnter, und 5,055 Mol. Kupferoxyd aus vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung; das Reductionsverhältniss wächst also mit steigender Concentration, wird aber auch desto grösser, je bedeutender der vorhandene Ueberschuss an Kupferlösung ist.

Hat man nun den Gehalt einer Flüssigkeit an Glykose zu untersuchen, so erhitzt man ein Gemisch von je 25 ccm der oben erwähnten Lösungen in einer tiefen Schale zum Kochen, und setzt von der Zuckerlösung langsam portionenweise zu, bis die Flüssigkeit nach zwei Minuten langem Aufkochen nicht mehr blau erscheint; nachdem man durch diese Vorprobe den Zuckergehalt annähernd festgestellt hat, setzt man der Zuckerlösung so viel Wasser zu, dass sie einprocentig wird. Nun erhitzt man 50 ccm der unverdünnten FEHLING'schen Lösung mit 50 ccm Glykoselösung zwei Minuten lang, filtrirt durch ein grosses Faltenfilter, und prüft einen Theil des Filtrates durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von gelbem Blutlaugensalze, auf Kupfer; ist solches vorhanden, so nimmt man zu einem zweiten Versuche etwas mehr Glykoselösung, ist keines vorhanden, etwas weniger, und setzt diese Versuche so lange (meist fünf- bis sechsmal) fort, bis von

zwei Versuchen, bei denen die Mengen der Zuckerlösungen nur um 0,1 ccm differiren, der eine ein kupferhaltiges, der andere ein kupferfreies Filtrat giebt, worauf man deren Mittelwerth als Resultat zu betrachten hat. Erforderlich ist hierbei, dass die benützten Reagentien eisenfrei sind, da die Reaction mit Ferrocyankalium und Essigsäure bei Anwesenheit von Eisen ihre Schärfe verliert. Bei der Untersuchung gefärbter Lösungen kocht man das Filtrat mit einigen Tropfen der Zuckerlösung eine Minute lang, lässt dann drei bis vier Minuten ruhig stehen, giesst die Lösung ab, und wischt den Boden des Gefässes mittelst eines, mit weichem Filtrirpapiere umwundenen Glasstabes aus; selbst sehr geringe Mengen Kupferoxydul färben hierbei das Papier roth. Die Resultate dieses volumetrischen Verfahrens sind sehr gleichmässig, und auf $\pm 0,2$ Proc. genau.

Um ganz sicher zu gehen, empfiehlt BORNTRAEGER (Z. ang. 1892, 334; 1893, 600; 1894, 351), sowie auch SAMELSON (Z. ang. 1894, 267), den Titer der Kupferlösung einer regelmässigen Controle zu unterwerfen; da es zuweilen schwer hält, sich hierzu reinen Traubenzucker zu verschaffen, so soll man eine Invertzuckerlösung genau bekannten Gehaltes, z. B. von 0,5 Proc., benutzen, die dargestellt wird, indem man 4,75 bezw. 0,95 g völlig reinen Rohrzucker mit 20 bezw. 5 ccm Wasser, und 5 bezw. 1 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 über Nacht stehen lässt, die Lösung nach Zusatz von etwas Lackmus mit reiner Kalilauge genau neutralisirt, und auf einen Liter bezw. auf 200 ccm auffüllt. Das Nähere der Bestimmung siehe weiter unten, bei Invertzucker.

Nach STEIGER (F. 28, 444; N. Z. 23, 96) ist es rathsam, — wie übrigens schon SOXHLET erwähnte —, auch die Lösungen von Seignettesalz und Aetznatron getrennt aufzubewahren, so dass man drei Lösungen vorräthig hält: 173 g Seignettesalz in 400 ccm Wasser, 500 g reinstes Aetznatron in 1 Liter Wasser, und 34,64 g Kupfervitriol in 500 ccm Wasser. Man mischt dann je 24, 6, und 30 ccm derselben zusammen, bringt nebst 60 ccm Wasser zum lebhaften Sieden, fügt 25 ccm der einprocentigen Zuckerlösung bei, und erhält, vom Momente des neuerlichen Siedens an gerechnet, nochmals zwei Minuten in lebhaftem Aufkochen.

Zuweilen, besonders in nicht reinen Glykoselösungen, bleiben gewisse Mengen Kupferoxydul in der Flüssigkeit suspendirt, wodurch die richtige Erkennung der Farbe erschwert, und oft unmöglich gemacht wird; die hiergegen vorgeschlagenen Hülfsmittel, die das Oxydul mechanisch mit niederreissen sollen,

z. B. Zusätze von etwas Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat, u. s. f., helfen nicht in allen Fällen (LAGRANGE; MEYER, B. 17, R. 240; MUNK, B. 19, R. 20; CURTMANN, Centr. 89 b., 199); sehr bewährt fand hingegen KRAL (Centr. 94 b., 448) den Zusatz einer kleinen Menge fein geschlämmter Kieselguhr, die man auch direct auf das Filter bringen kann. Nach LEPLAY ist der Endpunkt der Reaction daran kenntlich, dass einige ccm reiner einprocentiger Gelatinelösung eine intensiv blaue Färbung bewirken; ebenso tritt, nach QUINQUAUD (J. ph. V. 14, 462) schöne Violettfärbung ein, wenn man einige Tropfen einer Lösung beifügt, die in 250 ccm 2,5 g Hausenblase und 10 ccm Kalilauge enthält.

Jedenfalls bleibt aber die Prüfung des Filtrates, gemäss SOXHLET's Vorschrift, allen anderen Methoden vorzuziehen, und die von MONHEIM (Z. ang. 1, 68) erwähnten Nachtheile des SOXHLET'schen Verfahrens, leichte Zerreisslichkeit der Filter, sowie Durchlässigkeit derselben für geringe Mengen Kupferoxydul, lassen sich durch Auswahl geeigneter Papiersorten unschwer vermeiden, besonders wenn man mit kleineren Flüssigkeitsmengen arbeitet; dass dies sehr wohl angeht, zeigte schon TOLLENS, und nach MONHEIM (a. a. O.) kann man mit 5 ccm, nach BORNTRAEGER (F. 34, 19) selbst mit 2 bis 4 ccm Kupferlösung noch völlig genaue Resultate erzielen, namentlich bei der Analyse sehr zuckerarmer Flüssigkeiten. Man bringt hierbei die Kupferlösung in einen Kolben, lässt von der Zuckerlösung soviel hinzulaufen, dass man mit FEHLING'scher Lösung in vierfacher Verdünnung arbeitet, kocht zwei Minuten, filtrirt sofort durch einige dichte Filter ab, und prüft auf Anwesenheit von Kupfer.

Die Untersuchung des Filtrates auf Kupfer gelingt nach BASWITZ (B. 11, 1445) am besten, wenn man zwei Streifen Filtrirpapier kreuzt, auf den oberen einen Tropfen der Lösung bringt, diesen Streifen, sammt dem auf ihm zurückbleibenden Kupferoxydul abhebt, und hierauf den unteren mit einem Tropfen einer mit Essigsäure versetzten Ferrocyankaliumlösung betupft. BECKMANN (F. 25, 529) prüft gleich auf der Rückseite des Fliesspapierstreifens, MOLDENHAUER (Chz. 13, 1338) wendet ein mit Blutlaugensalz und Weinsäure getränktes Probepapier an, KRAL (Chz. 13, R. 197) streut in das angesäuerte Filtrat etwas fein gepulvertes Ferrocyankalium, dessen Theilchen sich sogleich mit einer deutlich rothen Zone umgeben, und SALKOWSKI (B. 19, R. 20) benutzt statt des Ferrocyankaliums Rhodankalium. Andere Reactionen,

z. B. die mit Guajaktinctur (SCHÄR, F. 9, 100 und Chz. 18, 1516; PURGOTTI, G. 1878, 104), die mit Schwefelammonium, ferner die Löthrohr-Methode von WICKE (A. 96, 90), oder die spectroskopische von VIERORDT (Ö. 4, 568), bieten keinerlei besonderen Vortheil; das von BAUDRY (Bl. Ass. 6, 348) und ALIAMET (Bl. III, 47, 754) warm empfohlene Tüpfelverfahren mit einer Lösung von Pyrogallussäure in Natriumsulfit, ist nach BUISINE (Bl. III, 50, 517) völlig unzuverlässig und unbrauchbar.

Die Anwesenheit kleiner Mengen Natriumsulfat beeinflusst die Resultate der Titrirung nach SOXHLET nicht; die kleinerer Mengen Soda oder Dinatriumphosphat erhöht zwar das Reductionsvermögen der Glykose etwas, aber in praktisch nicht in Betracht kommendem Grade (BORNTRAEGER, Z. ang. 1894, 528).

Eine andere volumetrische Methode der Glykosebestimmung, die gleichfalls auf $\pm 0{,}2$ Proc. genau sein soll, rührt von GUNNING her (Z. 25, 369); man lässt hierbei zur abgemessenen, kochenden FEHLING'schen Lösung, Zuckerlösung langsam bis zur Entfärbung zufliessen, giebt bei einem zweiten Versuche die ganze so gefundene Zuckermenge auf einmal zu, titrirt den Ueberschuss des Reagens mit Zuckerlösung zurück, und findet so nach einigen Operationen das Minimum des Glykosegehaltes, welches, bei schnellem Zusatze, Entfärbung hervorruft. Da das Auge geneigt ist, eine Flüssigkeit, in der ein gelber oder gelblicher Niederschlag suspendirt ist, in der complementären Farbe, also blau zu sehen, so ist in dieser Richtung bei solchen Analysen Vorsicht geboten (BECKMANN, F. 25, 529).

Nach LIPPMANN (Ö. 7, 256), sowie REISCHAUER und KRUIS (Ö. 12, 254; Centr. 85, 313) kann man sich eines vergleichenden Verfahrens bedienen, indem man auf eine constante Menge der Glykoselösung wechselnde Mengen Kupferlösung zur Einwirkung bringt, und feststellt, welche der Letzteren eben noch völlig reducirt wird. Zunächst beschickt man etwa sechs gleiche Proberöhrchen mit 5 ccm annähernd halbprocentiger Zuckerlösung und je 1 bis 6 ccm Kupferlösung, mischt gut, setzt die Röhrchen zusammen in ein kochendes Wasserbad, und sieht nach 15 bis 20 Minuten nach, oder prüft mittelst Essigsäure und Blutlaugensalz, in welchem derselben eben noch ein Ueberschuss an Kupferoxyd vorhanden geblieben, und in welchem letzteres eben völlig reducirt worden ist. Sind so die Grenzpunkte festgestellt, z. B. 4 und 5 ccm Kupferlösung, so wird ein zweiter Versuch vorgenommen, wobei man z. B. je 4,15, 4,30, 4,45, 4,60, 4,75, 4,90 ccm Kupfer-

lösung zusetzt, und falls nöthig ein dritter; man findet so die auf 5 ccm Zuckerlösung erforderlichen ccm Kupferlösung, und kann daraufhin aus einer, von KRUIS berechneten Tabelle (s. WEIN's Tabellenwerk, S. 47), die in jenen 5 ccm enthaltene Menge Glykose direct ablesen. Kennt man die Concentration der zu untersuchenden Zuckerlösung gar nicht, so ist ein Vorversuch nothwendig; die Kupferlösung setzt man zweckmässigerweise mittelst besonderer Pipetten zu, deren Gefäss 1 bis 5 ccm fasst, und deren Hals 1 ccm enthält, und in Hundertstel ccm eingetheilt ist. — Eine ähnliche Methode, welche zum Vergleiche der Intensitäten von Farbe und Niederschlag neun typische Lösungen von 0,001 bis 0,009 bezw. 0,01 bis 0,09 Proc. Glykosegehalt benutzt, schlug VIVIEN vor (S. ind. 21, 3; N. Z. 10, 154).

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Glykose hat MAERCKER (Ö. 7, 699; Z. 28, 797) eine Methode angegeben, welche bei Einhaltung stets genau gleicher Bedingungen, verlässliche und vergleichbare Resultate liefert. Man misst je 25 ccm zweier getrennt aufbewahrter Lösungen ab, deren eine 34,632 g Kupfervitriol, die andere 63 g Aetznatron und 173 g Seignettesalz im Liter enthält, setzt 50 ccm der Glykoselösung, enthaltend 0,10 bis 0,12 g Glykose, zu, erhitzt 20 Minuten am kochenden Wasserbade, wäscht das gefällte Kupferoxydul mit 300 ccm siedendem Wasser aus, reducirt es nach einem, zuerst von GIRARD und LABORDE (S. ind. 10, 549) gemachten Vorschlage im Platintiegel mittelst Wasserstoff zu metallischem Kupfer, und wägt dieses. Es entsprechen:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mg Kupfer . . . . | 98,3 | 117,8 | 135,8 | 152,5 | 197,9 | 182,0 | 194,7 |
| - Glykose . . . | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110. |

Bezeichnet man die gefundene Kupfermenge mit $x$, und das Gewicht der Glykose mit $y$, so ergiebt sich aus diesen Werthen die Gleichung

$$y = -1,926 + 2,689\,x - 0,006764\,x^2.$$

Diese Gleichung gilt jedoch nur für enge Grenzen (50 bis 100 mg), und von der Curve, welcher dieselbe entspricht, wurden nur wenige Punkte direct bestimmt; ausserdem bedingt das Verfahren ein längeres Erwärmen, was oft nicht zulässig ist, und verlangt eine Filtration des Kupferoxyduls, die insoferne Ungenauigkeiten herbeiführt, als beim Filtriren von Kupferlösungen, Cellulose gelöst wird, und zwar bis zu 2,8 Proc. (BRUNNER, F. 11, 32), während andererseits auch das Filtrirpapier Kupfer bis zum

Betrage von 20 mg zurückzuhalten vermag (SOXHLET; BAYLEY, N. 37. 211; SCHÜTZE, Centr. 87, 877: BAUMANN, Z. 40, 778). Endlich sind auch viele Filtrirpapiere für Kupferoxydul durchlässig (BAUMANN, a. a. O.). Um alle diese Uebelstände zu vermeiden, verfährt man nach ALLIHN (J. pr. II, 22, 55; Z. 32, 969; N. Z. 3, 230) auf folgende Weise: Man bringt 30 ccm einer Lösung von 173 g Seignettesalz und 125 g Aetzkali in 500 ccm Wasser, und 30 ccm einer getrennt aufbewahrten Lösung von 34,6 g Kupfervitriol in 500 ccm, in ein etwa 300 ccm fassendes Becherglas, verdünnt mit 60 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden, setzt 25 ccm der einprocentigen Glykoselösung zu, kocht zwei Minuten auf, und filtrirt das Kupferoxydul, das sich übrigens in der alkalischen Flüssigkeit selbst binnen 15 Minuten nicht merklich löst, sofort ab; man bedient sich hierzu eines Asbestfilters, dessen Verwendung zu diesem Zwecke SOXHLET zuerst empfohlen hat. Das abfiltrirte Kupferoxydul wird mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, und nach völligem Trocknen im Asbestrohre selbst, durch Verbinden desselben mit einem KIPP'schen Apparate und Ueberleiten von Wasserstoff bei 130 bis 135°, binnen zwei bis drei Minuten reducirt; unter Anwendung von je 25 ccm Glykoselösung verschiedenen Gehaltes, fand ALLIHN auf diese Weise folgende Werthe:

25 ccm Glykoselösung mit Milligrammen Glykose:

250 225 200 175 150 125 100 50 25 20 10

entsprechen Milligrammen Kupfer:

463 421,2 377,7 333 287,7 242,5 195 99 47,5 38,2 18.

Beträgt die Kupfermenge $x$ Milligramme, so ergiebt sich das Gewicht der Glykose aus folgender Gleichung:

$$y = -2{,}5647 + 2{,}0522\,x - 0{,}0007576\,x^2.$$

Für die Werthe von $x = 10$ bis $x = 463$ hat ALLIHN nach dieser Gleichung eine Tabelle (s. WEIN's Tabellenwerk, S. 1) berechnet, welcher folgende Zahlen entnommen sind. Es entsprechen Milligramme Kupfer Milligrammen Glykose:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 6,1 | 90 | 45,9 | 170 | 86,9 |
| 20 | 11,0 | 100 | 50,9 | 180 | 92,1 |
| 30 | 16,0 | 110 | 56,0 | 190 | 97,3 |
| 40 | 20,9 | 120 | 61,1 | 200 | 102,6 |
| 50 | 25,9 | 130 | 66,2 | 210 | 107,9 |
| 60 | 30,8 | 140 | 71,3 | 220 | 113,2 |
| 70 | 35,8 | 150 | 76,5 | 230 | 118,5 |
| 80 | 40,8 | 160 | 87,7 | 240 | 123,9 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 250 | 129,2 | 330 | 173,1 | 400 | 212,9 |
| 260 | 134,6 | 340 | 177,7 | 410 | 218,7 |
| 270 | 140,0 | 350 | 184,3 | 420 | 224,5 |
| 280 | 145,5 | 360 | 190,2 | 430 | 230,4 |
| 290 | 151,0 | 370 | 195,7 | 440 | 236,3 |
| 300 | 156,5 | 380 | 201,4 | 450 | 242,2 |
| 310 | 162,0 | 390 | 207,1 | 460 | 248,1 |
| 320 | 167,5 | | | | |

Nach SALOMON (B. 14, 2711) ist dieses Verfahren absolut genau, wenn die Lösungen nahe an 1 Proc. Traubenzucker enthalten, sind dieselben aber sehr verdünnt, so tritt zuweilen, namentlich bei verzögertem Sieden, eine Vergrösserung des Reductionswerthes ein, und das gefällte Kupfer übersteigt dann die berechnete Menge. Aehnliche Fehler entstehen auch, wenn neben Glykose noch fremde Beimengungen vorhanden sind, selbst wenn diese für sich nicht reducirend wirken. — Ueberhaupt ist die Gegenwart fremder organischer Stoffe nach Möglichkeit zu vermeiden, da unter Umständen beträchtliche Mengen derselben, vermuthlich in Form nicht näher bekannter Kupferverbindungen, in das Kupferoxydul mit übergehen, und ihm hartnäckig anhaften. In dieser Hinsicht ist es auch geboten, die zur Darstellung der Kupferlösung dienenden Reagentien einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen; nicht nur der Kupfervitriol und das Aetznatron sind ausschliesslich in reinstem Zustande anzuwenden, sondern namentlich auch das Seignettesalz, welches im Handel oft sehr verunreinigt mit organischer Substanz und mit Ammoniumverbindungen vorkommt (SIEBEN, Z. 34, 867). Ebenso ist darauf zu achten, das der Asbest nur in guter, reiner, und langfaseriger Qualität zur Anwendung gelange, da anderenfalls merkliche Gewichtsverluste, und infolgedessen Ungenauigkeiten der Analysen zu gewärtigen sind (MAERCKER, a. a. O.; KILLING, Z. ang. 1894, 431).

Zahlen, die von den ALLIHN'schen etwas abweichen, erhielt WEIN (Chz. 14, R. 106) beim Kochen eines frisch bereiteten Gemisches von je 30 ccm Kupfervitriollösung (mit 69,278 g Kupfervitriol im Liter) und 30 ccm Seignettesalz-Natronlauge (enthaltend 173 g Seignettesalz in 400 ccm Wasser gelöst, sowie 100 ccm einer Natronlauge mit 516 g Aetznatron im Liter), mit 25 ccm einprocentiger Glykoselösung durch zwei Minuten. Es entsprechen Milligramme Kupfer ($y$) Milligrammen Glykose ($x$):

| y | x | y | x | y | x |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 4,5 | 175 | 88,6 | 350 | 183,3 |
| 25 | 12,0 | 200 | 101,7 | 375 | 197,6 |
| 50 | 24,6 | 225 | 115,0 | 400 | 212,0 |
| 75 | 37,3 | 250 | 128,3 | 425 | 226,5 |
| 100 | 49,9 | 275 | 141,9 | 450 | 240,6 |
| 125 | 62,5 | 300 | 155,6 | 470 | 252,4 |
| 150 | 75,5 | 325 | 169,4 | | |

Die Kupferlösung wurde hierbei unverdünnt angewandt, woraus sich die geringen Differenzen leicht erklären; die aus WEIN's Zahlen von LUFF (Centr. 93 b., 166) abgeleitete Formel $y = 2{,}0420\,x - 0{,}7215\,x^2$, ist nach HOLZNER nicht genügend genau (Centr. 93 b., 296).

Bei manchen Zuckerbestimmungen, z. B. denen in Gerbstoff-Extracten, ist erfahrungsgemäss eine Kochzeit von 30 Minuten behufs vollständiger Reduction erforderlich; bei einer solchen liefert die ALLIHN'sche Methode nach RUHSAM (D. 293, 229; N. Z. 33, 235) folgende Werthe:

| y | x | y | x | y | x |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 4,1 | 170 | 81,9 | 330 | 165,2 |
| 20 | 8,2 | 180 | 86,9 | 340 | 170,6 |
| 30 | 12,4 | 190 | 91,8 | 350 | 176,2 |
| 40 | 16,7 | 200 | 96,8 | 360 | 181,9 |
| 50 | 21,3 | 210 | 101,9 | 370 | 187,7 |
| 60 | 26,4 | 220 | 107,1 | 380 | 193,4 |
| 70 | 31,6 | 230 | 112,3 | 390 | 199,2 |
| 80 | 36,7 | 240 | 117,5 | 400 | 205,0 |
| 90 | 41,8 | 250 | 122,7 | 410 | 210,8 |
| 100 | 46,9 | 260 | 128,0 | 420 | 216,7 |
| 110 | 52,1 | 270 | 133,2 | 430 | 222,5 |
| 120 | 57,2 | 280 | 138,4 | 440 | 229,1 |
| 130 | 62,2 | 290 | 143,7 | 450 | 235,9 |
| 140 | 67,1 | 300 | 149,0 | 460 | 242,6 |
| 150 | 72,0 | 310 | 154,4 | 470 | 249,4 |
| 160 | 77,0 | 320 | 159,8 | 476 | 253,6 |

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Traubenzuckers kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man das gefällte Kupferoxydul im offenen Platintiegel glüht, wobei es in Kupferoxyd übergeht, das als solches gewogen wird; die Resultate sind aber nach SCHEIBLER (Z. 9, 820; N. Z. 11, 165) wenig zuverlässig, weil sie von zahlreichen Nebenumständen abhängen, z. B. schon vom Grade des Luftzutrittes, und von der reducirenden Wirkung der Flammengase (GRÜNHUT, Chz. 18, 447), und weil die Oxydation

des Kupferoxyduls nur langsam, und häufig nicht vollständig erfolgt. Nach GRÜNHUT (a. a. O.), NIHOUL (Chz. 17, 500; 18, 881), KILLING (Z. ang. 1894, 431) und PRAGER (Z. ang. 1894, 520), ist die wesentliche Fehlerquelle darin zu suchen, dass beim Glühen kleine Klümpchen Kupferoxyd entstehen, die wechselnde Mengen des Oxyduls mechanisch einschliessen, und dessen Oxydation verhindern. Es gelingt nun auf folgende Weise, diese Klümpchenbildung zu vermeiden, und dann auch mittelst dieser einfachen Glühmethode völlig richtige und genau zuverlässige Zahlen zu erhalten: Das Kupferoxydul sammelt man auf einem Doppelfilter, wäscht aus, trocknet (was in etwa 15 bis 20 Minuten geschehen kann), bringt den Niederschlag möglichst vollständig auf ein Glanzpapier, und verascht das Filter für sich im Platintiegel; die Asche lässt sich mittelst eines gut ausgeglühten Platindrahtes in ein feines Pulver zerdrücken. Nach völligem Erkalten bringt man das Kupferoxydul vom Glanzpapiere in den Tiegel, und erhitzt diesen nun mit einer ganz kleinen Flamme, unter stetem Rühren mit einem ausgeglühten Platindrahte, wobei sich das Oxydul in ein ganz feines Pulver von Oxyd verwandelt; wenn dies geschehen ist, erhitzt man den bedeckten Tiegel noch einige Minuten mit grösserer Flamme, und führt dann die Analyse in bekannter Weise zu Ende; das Gewicht der Filterasche und des vom Filter zurückgehaltenen Kupfers, das man durch Vorversuche ein- für allemal bestimmt, bringt man vom Resultate in Abzug. Auf solche Weise ausgeführt, liefert diese Methode Zahlen, die mit den, durch Reduction im Asbeströhrchen erhaltenen, vollkommen übereinstimmen, und ist dabei kürzer und einfacher wie jene (PRAGER, Z. ang. 1894, 520).

Während sich aus den Versuchen von SOXHLET, MAERCKER, und ALLIHN der Schluss ergiebt, dass zwischen dem reducirenden Zucker und dem reducirten Kupferoxyd ein constantes atomistisches Verhältniss nicht besteht, glaubt DEGENER (Z. 31, 349) durch Anwendung veränderter Bedingungen die Existenz eines solchen nachgewiesen zu haben. Die Ursache der Unzuverlässigkeit der Reaction mit FEHLING'scher Lösung liegt nach DEGENER hauptsächlich in der Beschaffenheit der zu reducirenden Kupferoxydverbindung; das schwefelsaure Kupferoxyd und das Aetznatron der Lösung setzen sich nämlich zu schwefelsaurem Natron und Kupferoxydhydrat um, und dieses scheint mit dem Seignettesalz eine schwierig reducirbare Doppelverbindung einzugehen, so dass durch den Einfluss des freien Alkalis der reducirende Zucker

bereits angegriffen ist, bevor jenes Doppelsalz zur Wirkung kommt. Löst man jedoch die vorgeschriebene Menge Kupfervitriol in möglichst wenig Wasser, und fügt dazu eine Lösung von soviel Seignettesalz in ebenfalls der geringsten Menge Wasser, als der Gleichung

$$2\,CuSO_4 . 5\,H_2O + 2\,CuH_4KNaO_6 . 4\,H_2O$$
$$= 2\,C_4H_4CuO_6 . 3\,H_2O + Na_2SO_4 . 10\,H_2O + K_2SO_4 + H_2O$$

entspricht, so entsteht weinsaures Kupfer neben schwefelsaurem Alkali; mischt man nun das Aetzkali zu, so wird nach der Gleichung

$$3\,(C_4H_4CuO_6 + 3\,H_2O) + 4\,NaOH$$
$$= C_4H_4Na_2O_6 + (C_4H_4O_6)_2\,Cu_3Na_2O_2 . 7\,H_2O,$$

basisch weinsaures Kupferoxydnatron gebildet. In einer Lösung dieses Salzes nun, welche auf die 3 Atome Kupfer 6 Mol. freies Alkali und 16 bis 18 Mol. Seignettesalz enthält, werden bei jeder mittleren Concentration und bei halbstündiger Kochdauer, genau 6 Mol. Kupferoxyd durch 1 Mol. Glykose reducirt; bei 4 Mol. freien Alkalis ist das Reductionsverhältniss noch fast dasselbe, während bei weniger als 4 Mol. wechselnde Mengen mit organischen Substanzen vermischten Kupferoxyduls ausfallen. Grössere Mengen von Alkali (6 bis 10 Mol.) sind ohne schädlichen Einfluss und beschleunigen die Reaction; dagegen ist es erforderlich, genau die vorgeschriebene Menge Seignettesalz anzuwenden, da hier jede Veränderung von Einfluss auf die Vollständigkeit der Fällung ist. Die Bestimmung des Kupferoxyduls erfolgt in derselben Weise, wie dies SOXHLET und ALLIHN angegeben haben; für titrimetrische Bestimmungen ist diese Lösung nicht geeignet. — ALLIHN (Z. 32, 607) untersuchte mittelst derselben Glykosemengen von 0,050 bis 0,400 g, wobei er, um den Einfluss der Concentration zu beseitigen, alle Flüssigkeitsgewichte stets auf gleiches Volum brachte; trotzdem war aber das Reductionsverhältniss n i c h t constant, sondern schwankte zwischen 5,81 bis 6,64, und zwar zeigte es sich desto höher, je grösser der Kupferüberschuss war. DEGENER stellte diesbezüglich weitere Versuche in Aussicht (Z. 31, 357; 32, 736), deren Veröffentlichung aber bisher nicht erfolgt ist.

Von den zahlreichen anderen Vorschlägen die zur volumetrischen oder gewichtsanalytischen Bestimmung des Kupferoxyduls gemacht wurden, seien hier nur die wichtigsten kurz erwähnt, da sie der Wasserstoffreductionsmethode an Genauigkeit zumeist nicht

gleichkommen. Nach SCHWARZ (A. 84, 84), MOHR (F. 12, 296), und NEITZEL (Ö. 22, 16) soll man das Kupferoxydul mit saurem Eisenoxydsulfat oxydiren und dann mit Chamäleon titriren, nach BRUNNER seine Menge mittelst einer Chromsäurelösung von bekanntem Wirkungswerthe ermitteln, nach PERROT (B. 9, 19) es in Salpetersäure lösen und mit Cyankalium titriren; letztere Methode giebt aber nur dann vergleichbare Resultate, wenn man mit gleichen Mengen Salpetersäure, bei gleicher Endverdünnung, mit gleich concentrirten Cyankaliumlösungen, und binnen gleichen Zeiten arbeitet, sowie den Titer mit einer Kupferlösung von gleichem Gehalte feststellt (ULBRICHT, B. 10, 128). JEAN (C. r. 73, 1397) empfiehlt, das Kupferoxydul in Salzsäure zu lösen, diese Lösung stark alkalisch zu machen, und sie in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber einzugiessen; 1 Thl. Glykose soll 5 Thln. Silber entsprechen. Nach GEDULDT (Mon. IV, 2, 62) lässt man das Kupferoxydul in ammoniakalischer Lösung auf Chlorsilber einwirken, und titrirt das, gemäss der Gleichung

$$Cu_2O + 2\,AgCl = Ag_2O + CuO + CuCl_2$$

entstehende Kupferchlorid mit Silbernitrat; EHRMANN (Bl. Ass. 10, 536) tropft auf das Kupferoxydul Kalium- oder Natrium-Platinchloridlösung bis zur völligen Entfärbung, und wägt dann das am Filter zurückbleibende metallische Platin. Nach HOLDEFLEISS (L. J. 1877) löst man das Kupferoxydul ganz in Salpetersäure, dampft die Lösung ein, und glüht; wie SOXHLET angiebt, entsteht jedoch hierbei leicht etwas basisch salpetersaures Kupfer, das schon bei 250° sublimirt, — ein Uebelstand, den NIHOUL (a. a. O.) als bei genügender Vorsicht vermeidbar bezeichnet. FORMANEK (Z. B. 14, 178) und ROSS (Chz. 17, R. 112) rathen, das Kupferoxydul in verdünnter Salpetersäure zu lösen, und es elektrolytisch auszufällen, was jedoch ziemlich viel Zeit erfordert. Nach SIDERSKY (Z. 32, 779) löst man das Kupferoxydul in heisser Normal-Salzsäure, oxydirt das Chlorür zu grünem Chlorid, am besten unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, titrirt in der verdünnten Lösung die frei gebliebene Säure mit Normalalkali zurück, und berechnet aus dem Verbrauche hieran die entsprechende Kupfermenge; man kann aber auch das Kupferoxydul z. B. in 25 ccm Normal-Schwefelsäure lösen, mit einigen Krystallen Kaliumchlorat vorsichtig erhitzen, wobei die Reaction

$$3\,Cu_2O + 6\,H_2SO_4 + KClO_3 = KCl + 6\,H_2O + 6\,CuSO_4$$

erfolgt, nach dem Abkühlen 25 ccm Normal-Ammoniak zusetzen, die nunmehr tiefblaue Lösung mit Normal-Schwefelsäure zurück-

titriren bis die blaue Farbe auch beim Schütteln nicht mehr wiederkehrt, und so die Menge der mit Kupfer in Verbindung getretenen Säure, und hieraus die des Kupfers selbst berechnen (J. fabr. 29, 24).

Auf rein physikalischem Wege lässt sich die Menge des Kupferoxyduls nach GAUD feststellen (C. r. 119, 478), indem man sein Volumen in einem Pyknometer ermittelt, und das Gewicht mit Hülfe der bekannten Zahl für die Dichte des trockenen Oxyduls (5,881) berechnet.

Statt des Kupferoxyduls kann man auch das nicht reducirte Kupferoxyd der FEHLING'schen Lösung bestimmen; hierzu empfiehlt WEIL (F. 11, 284) die Titration mit Zinnchlorür, MAUMENÉ (J. fabr. 1868, 17) die mit Schwefelnatrium, POLITIS (J. ph. V, 20, 62; Z. 39, 935) die mit Jodkalium und Natriumhyposulfit, ALLESSANDRI (Bl. Ass. 7, 556) die mit Schwefelsäure in mit Ammoniak übersättigter essigsaurer Lösung, PELLAT (Centr. 92, 508) die mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, PATTERSON (Z. 35, 321) die mit Glykose- oder Invertzucker-Lösung von bekanntem Gehalte. ARNOLD (F. 20, 331) die mit Rhodankalium in schwefelsaurer, mit schwefliger Säure versetzter Lösung. Nach BRUTTINI (Centr. 88. 307) lässt sich auch die entfärbte, vom Kupferoxydul abfiltrirte Flüssigkeit, colorimetrisch mit verdünnter FEHLING'scher Lösung vergleichen.

Endlich hat CAUSSE (Bl. III, 50, 625) vorgeschlagen, die Abscheidung des Kupferoxyduls ganz zu umgehen, indem man auf je 10 ccm FEHLING'scher Lösung 4 ccm Ferrocyankalium-Lösung (1 Thl. in 2 Thln. Wasser) zufügt, und mit der Glykoselösung tropfenweise, bis zum Eintritte völliger Entfärbung titrirt; die Endreaction ist dann sehr scharf, und soll durch das Ferrocyankalium nicht beeinflusst werden.

Um die Einwirkung des freien Alkalis auf die Glykose, sowie auf organische Stoffe, die sie begleiten können, gänzlich zu vermeiden, wurde die Bestimmung des Traubenzuckers auch mit solchen Lösungen versucht, welche freies Alkali überhaupt nicht enthalten. LÖWENTHAL und LENSSEN (J. pr. I, 85, 321) benutzten eine Lösung von 31,24 g Kupfervitriol, 93,72 g Weinsäure, und 562,32 g krystallisirter Soda in 1 Liter Wasser, POSSOZ (C. r. 1874. 721) eine Lösung von 50 g Kupfervitriol, 300 g Seignettesalz. 100 g Soda, und 150 g Natriumbicarbonat in 1 Liter Wasser. SOLDAINI (B. 9. 1126; Z. 40. 792) eine Lösung von 15 g gefälltem Kupfercarbonat und 416 g Kaliumbicarbonat in 1400 ccm Wasser.

Statt das Kupfercarbonat erst fertig darzustellen, kann man auch den Kupfervitriol direct in die Kaliumbicarbonatlösung eintragen (SOLDAINI, Z. 39, 933); eine zehntel-normale Lösung, die im Liter 3.464 g Kupfervitriol und 297 g Kaliumbicarbonat enthält, ist, ihrer grossen Empfindlichkeit wegen, zur Untersuchung verdünnter Glykoselösungen sehr geeignet, da sie, bei 10 Minuten langem Kochen, selbst 0,0005 Traubenzucker in 10 ccm direct, und 0,00025 noch durch den am Boden einer Porcellanschale sichtbaren Niederschlag, erkennen lässt.

In neuerer Zeit wurde die SOLDAINI'sche Lösung namentlich von DEGENER und SCHWEITZER (Z. 36, 183) warm empfohlen, da sie ausserordentlich haltbar ist, fünf Minuten auf freier Flamme oder im Salzbade erhitzt, weder für sich, noch bei Zusatz von Wasser einen Niederschlag giebt, und von gewissen fremden Stoffen nicht reducirt wird, z. B. von Dextrin, oder von dem in manchen Rohrzuckern vorkommenden Brenzcatechin (LIPPMANN, B. 20, 3298). BODENBENDER und SCHELLER (Z. 37, 138), sowie SCHELLER (D. Z. 14, 1098), bereiteten die Lösung durch Eintragen von 15,8 g Kupfervitriol in eine heisse Lösung von 594 g Kaliumbicarbonat, 15 Minuten langes Erhitzen am Dampfbade, und Auffüllen der völlig erkalteten Flüssigkeit, zu zwei Litern, wobei alles Kupfer gelöst bleibt; diese Lösung zeigte, bei 40° Bx., 1,18 specifisches Gewicht, sollte von absolut gleichmässiger Zusammensetzung und völliger Haltbarkeit sein, und bei fünf Minuten Kochzeit und Anwendung etwa halbprocentiger Zuckerlösung, ein constantes Reductionsverhältniss aufweisen. HERZFELD (Z. 38, 630 und 722), sowie auch STRIEGLER (Z. 39, 773) fanden aber keine einfache Proportionalität zwischen Zucker und Kupfer, auch gelang es nicht, Lösungen von gleichbleibendem Kupfergehalte und gleichmässiger Alkalität regelmässig herzustellen. Um dieses Ziel zu erreichen, führte STRIEGLER weitere Untersuchungen aus (Z. 39, 773; 42, 457), auf Grund deren er eine Lösung empfahl, die bereitet wird, indem man 150 g Kaliumbicarbonat und 101,4 g neutrales Kaliumcarbonat ($K_2CO_3$) in 600 ccm Wasser von 50° C. löst, 100 ccm einer Lösung von 34.639 g Kupfervitriol in 500 ccm Wasser zufügt, und auf einen Liter auffüllt. Diese Lösung enthält nicht mehr Kaliumbicarbonat, als bei gewöhnlicher Temperatur gelöst bleiben kann, und ist unverdünnt selbst bei halbstündigem Kochen vollkommen beständig; beim Kochen unter Zusatz von 5 Vol. Wasser lässt sie aber einen flockigen grünblauen Niederschlag von Kupferhydroxyd ausfallen,

der beim Erwärmen in schwarzes Kupferoxyd übergeht. Diese Zersetzung, die in ähnlicher Weise auch bei SOLDAINI's ursprünglicher Lösung erfolgt, und besonders auch beim Auswaschen des gefällten Kupferoxyduls mit heissem Wasser eintreten kann, hält STRIEGLER für die Hauptursache der ungleichmässigen Resultate, die bei Anwendung SOLDAINI'scher Lösung beobachtet wurden; seine Folgerung, dass letztere das Kupfer als Hydroxyd gelöst enthalte, ist indessen nach OST (Z. 40, 361) nicht zutreffend, vielmehr ist dasselbe als Kupfer-Kalium-Monocarbonat vorhanden, welches sich beim Verdünnen, unter Ausscheidung basischer Kupfercarbonate, theilweise zersetzt.

HERZFELD (Z. 40, 52 und 185) kann der SOLDAINI'schen Lösung gegenüber der FEHLING'schen in keiner Weise den Vorzug geben: sie enthält nur $^1/_5$ so viel Kupfer als diese, kann nur bei ganz bestimmter Verdünnung verwendet werden, da 50 ccm mit 150 ccm Wasser gekocht schon Kupferoxydul fallen lassen, erfordert die Anwendung von 150 ccm Lösung und zehn Minuten Kochzeit (deren Abänderung das Ergebniss erheblich beeinflusst!), und liefert ein feinkörnigeres und schwerer filtrirbares Kupferoxydul. Sind ferner unreine Lösungen zu untersuchen, so muss man, um gute Fällungen zu erhalten, vorher jedenfalls mit Bleiessig klären, was insoferne sehr unbequem und störend ist, als die SOLDAINI'sche Lösung für Bleisulfat, ebenso auch für Kalksalze und dergleichen, nur ein sehr geringes Lösungsvermögen besitzt. STRIEGLER hatte daher vorgeschlagen, die Kalksalze mittelst Soda zu beseitigen; da aber durch Soda Glykose zerstört wird (BAUMANN und OTTO, Z. 41, 685), so empfahl er später (Z. 42, 457), die Kalksalze mittelst einer Flüssigkeit auszufällen, die bereitet wird, indem man 25 g Oxalsäure in Wasser löst, so viel Soda zufügt, bis ein starker Niederschlag von Natriumbicarbonat entsteht, und zu 500 ccm auffüllt; mit dieser soll man bis zum beginnenden Kochen erhitzen, wobei ein Ueberschuss unschädlich ist.

Eine andere Kupferlösung, die kein freies Alkali enthält, ist die von OST (B. 23, 1035 und 3003; Z. 40, 361 und 41, 97): man löst in 700 ccm warmem Wasser 250 g neutrales Kaliumcarbonat (unter Berücksichtigung seines Wassergehaltes!) und 100 g Kaliumbicarbonat, fügt eine Lösung von 23,5 g Kupfervitriol zu, rührt um bis alles gelöst ist, füllt zu 1 Liter auf, und filtrirt wenn nöthig. Diese Lösung ist beim Aufbewahren, Kochen, und Eindampfen völlig beständig, trübt sich bei Zusatz von 4 Vol. kalten

Wassers nicht im Geringsten, und giebt beim Kochen mit $^1/_2$ Vol. Wasser nur Spuren eines Kupferoxyd-Randes. Zur Bestimmung sehr geringer Zuckermengen kann man eine $^1/_5$-normale Lösung benutzen, von der 100 ccm, beim fünf Minuten langen Kochen mit 50 ccm Glykoselösung die etwa 40 mg Traubenzucker enthält, noch völlig entfärbt werden. Gänzliche Entfärbung, so dass man bei Untersuchung reiner Glykose wasserhelle Lösungen erhält, tritt aber auch bei der Normallösung ein; diese ergiebt $1^1/_2$- bis zweimal mehr Kupfer als FEHLING'sche Lösung, ist gegen eine Verlängerung oder Verkürzung der Kochzeit um ein bis zwei Minuten viel weniger empfindlich als diese, und gewährt daher höhere Genauigkeit.

Man kann entweder maass- oder gewichts-analytisch verfahren, hat aber zu berücksichtigen, dass sich der Reductionswerth mit wechselnder Verdünnung etwas ändert, weshalb diese in allen Fällen möglichst constant zu erhalten ist. Maassanalytisch verfährt man so, dass man 50 ccm der Kupferlösung mit 25 ccm der Zuckerlösung (bezw. mit der Zuckerlösung und etwas Wasser) vermischt, die Flüssigkeit, deren Volum genau, oder möglichst genau, 75 ccm sein soll, zum Sieden bringt, sie hierin zehn Minuten erhält, und die angewandte Zuckermenge so bemisst, dass schliesslich gerade Entfärbung eintritt; meistens sind hierzu einige Vorproben nöthig, bei denen die lange Kochdauer (zehn Minuten) allerdings nicht angenehm ist. In der Regel wird daher das gewichtsanalytische Verfahren vorzuziehen sein: man mischt 50 ccm Kupferlösung mit 25 ccm Zuckerlösung, bringt die Flüssigkeit binnen etwa fünf Minuten zum Sieden, kocht zehn Minuten, kühlt zwei Minuten in kaltem Wasser ab, filtrirt über ein Astbestfilter, und reducirt das Kupferoxydul in bekannter Weise zu Kupfer. Bei zehn Minuten Kochdauer entsprechen z. B. Milligramme Kupfer, Milligramme Glykose:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 50 | 15,6 | 140 | 42,3 | 230 | 70,9 |
| 60 | 18,5 | 150 | 45,5 | 240 | 74,5 |
| 70 | 21,4 | 160 | 48,3 | 250 | 78,4 |
| 80 | 24,4 | 170 | 51,4 | 260 | 82,8 |
| 90 | 27,3 | 180 | 54,5 | 270 | 87,5 |
| 100 | 30,3 | 190 | 57,6 | 280 | 92,4 |
| 110 | 33,3 | 200 | 60,8 | 290 | 97,6 |
| 120 | 36,3 | 210 | 64,1 | 298,7 | 102,5 |
| 130 | 39,3 | 220 | 67,5 | | |

Die letzte Ziffer der Tabelle, 102,5 mg, giebt zugleich jene Menge Glykose an, durch die 50 ccm der Kupferlösung

welche 298,7 mg Kupfer enthalten, maassanalytisch eben entfärbt werden.

SCHMOEGER (B. 24, 2610; Z. 41, 785) erhielt bei der Bestimmung von Traubenzucker mittelst OST'scher Lösung sehr befriedigende Resultate. Als Nachtheile dieser Flüssigkeit giebt er folgende an: 1) Für Zuckerlösungen, die Kalk (und andere Metalloxyde?) enthalten, ist sie nicht brauchbar, da Kalk mitgefällt wird, und dessen vorherige Entfernung mittelst neutralen Kaliumoxalates nicht stets ausführbar erscheint; 2) Bei Analysen verdünnter Zuckerlösungen ist die Eigenschaft der Normallösung, beim Kochen schwarzes Kupferoxyd abzuscheiden, störender als OST annahm; die $^1/_5$-normale Lösung scheidet zwar nichts aus, enthält aber zu wenig Kupfer; 3) Die OST'sche Lösung erleidet zwar beim Aufbewahren, und auch bei zehn Minuten langem Kochen, an sich keine Veränderung, es tritt aber insoferne eine gewisse Zersetzung ein, als sie das Glas angreift und Kupfersilicat bildet. — OST hat übrigens die beiden zuletzt erwähnten Uebelstände in seiner Praxis nicht bestätigt gefunden.

Eine Lösung, die Salmiak enthält, wandte zuerst MONIER an: er löste 40 g Kupfervitriol und 3 g Salmiak in 100 g Wasser, fügte hierzu eine Lösung von 80 g saurem weinsaurem Kalium und 130 g Aetznatron in 600 g Wasser, und ergänzte auf einen Liter. PELLET (J. fabr. 19, 22; 29, 27) empfahl eine Lösung, die 70 g Kupfervitriol, 200 g Seignettesalz, 100 g Soda, und 7 g Salmiak im Liter enthält, die haltbarer als die SOLDAINI'sche, und dieser auch deshalb vorzuziehen sein soll, weil 1 Thl. Glykose aus ihr um fast $^1/_4$ mehr Kupfer abscheidet als aus jener; dass diese Lösung auch ein constantes Reductionsverhältniss aufweise (PELLET, S. B. 17, 189), fanden andere Forscher nicht bestätigt, ja DELVILLE (Bl. B. 2, 113) erklärt sie überhaupt für unempfindlicher als selbst die FEHLING'sche. Eine andere Lösung schlug MORITZ vor (Centr. 91, 721): man vermischt je 5 ccm einer Lösung von 80,78 g Kupfervitriol in einem Liter Wasser, 5 ccm einer solchen von 120 g Aetznatron in einem Liter Wasser, und 140 ccm Ammoniakwasser von 7,1 Proc., und erhält so eine Flüssigkeit, welche durch 10 ccm halbprocentiger Glykoselösung eben entfärbt wird. PAVY (N. 39, 1004; Z. 29, 394 und 804) setzt auf je 120 ccm FEHLING'scher Lösung (im Liter enthaltend 34,65 g Kupfervitriol, 170 g Seignettesalz, und 170 g Kalihydrat) 300 ccm Ammoniak vom spec. Gewichte 0,880 zu, und bringt das Ganze auf einen Liter; 20 ccm dieser Flüssigkeit entsprechen 0,01 g Gly-

kose, da 1 Mol. Traubenzucker unter diesen Bedingungen 6 Mol. Kupferoxyd reducirt. Leitet man, nach vollständiger Reduction, 15 Minuten lang Luft durch die Lösung, so färbt sich diese infolge der Oxydation des Kupfers wieder blau, und man vermag so in derselben Lösung mehrere Parallelbestimmungen auszuführen (JOHNSON, N. 47, 57). Nach GAUD (C. r. 119, 650) kann man das Alkali der FEHLING'schen Lösung auch vollständig durch Ammoniak ersetzen; arbeitet man dann mittelst 0,5- bis 1 procentiger Lösungen, im Wasserstoff- oder Stickstoffstrome, und bei nicht mehr als 80° C., so sollen alle secundären Zersetzungen vermieden, und daher äusserst genaue Resultate erhalten werden. Die Lösung bereitet man, indem man 8,7916 g Kupfer mit 93 g Schwefelsäure behandelt, ein gleiches Volum Wasser zufügt, und mit concentrirtem Ammoniak auf einen Liter auffüllt; 10 ccm entsprechen 0.5 g Traubenzucker, und die Endreaction besteht im Verschwinden der blauen Färbung,

Die Stelle der Weinsäure in FEHLING's Lösung kann nach LÖWE (F. 9, 20) vortheilhaft durch Glycerin vertreten werden, dessen Fähigkeit, Kupferoxydhydrat zu lösen, VOGEL (J. ph. II, 1, 245) entdeckte. Man vermischt unter Vermeidung von Erwärmung eine Lösung von 16 g Kupfervitriol in 64 g Wasser mit 80 ccm Natronlauge vom spec. Gewichte 1,34, und setzt unter Umschütteln Glycerin zu, bis vollständige Lösung erfolgt; statt dessen kann man auch reines Kupferoxydhydrat, erhalten durch langsames Fällen einer ammoniakalischen Kupfervitriollösung mittelst Aetznatron, mit 6 bis 8 g Glycerin mischen, mit 40 ccm Natronlauge vom spec. Gewichte 1,34 bis zur erfolgten Lösung schütteln, und dann auf 450 ccm verdünnen. Eine Probe der Lösung soll bei Zusatz von $^2/_3$ Volum Wasser, oder bei längerem Kochen unter Kohlensäureabschluss, nichts ausscheiden. — SOXHLET verwendet eine Lösung von 15 g frisch gefälltem Kupferoxydhydrat in 60 g Glycerin, die mit 80 ccm Natronlauge vom spec. Gewichte 1,34 versetzt, und mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt ist; die Lösung von DIETZSCH enthält im Liter 34,65 g Kupfervitriol, 150 g neutrales weinsaures Kali, 150 g Glycerin, und 250 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1,20, jene von ROSSEL (Chz. 15, R. 343) 34,56 g Kupfervitriol, 150 g Glycerin, und 130 g Aetzkali.

Statt des Glycerins haben SCHMIEDEBERG (Chz. 9, 1432), sowie PURDY (Centr. 90, 1031) auch Mannit angewendet; die Lösung des ersteren enthält im Liter 34,632 g Kupfervitriol, 480 ccm Natronlauge vom spec. Gewichte 1,145, und 16 g Mannit, die des

letzteren im Liter 4,15 g Kupfervitriol, 10 g Mannit, 20,4 g Kalihydrat, 50 g Glycerin, und 300 ccm Ammoniak von 0,880 spec. Gewicht. Da der Mannit, bezw. dessen Zersetzungsproducte durch Alkalien, unter Umständen selbst reducirend wirken, scheint die Anwendung derartiger Lösungen keineswegs unbedenklich.

Von sauer reagirenden Kupferlösungen ist die BARFOËD's (F. 12, 27) zu erwähnen; quantitative Analysen sind mittelst derselben nach SIEBEN (Z. 34, 837), nur derartig ausführbar, dass man gleichzeitig Proben mit 0,05, 0,10, 0,15, bis 0,50 g reiner Glykose, und mit 0,05, 0,10, 0,15, bis 0,50 g der zu untersuchenden Substanz anstellt, und diese auf Uebereinstimmung prüft. Das Verfahren ist umständlich und schwierig zu handhaben.

Ferricyankaliummethode. Die Bestimmung der Glykose mittelst Ferricyankalium rührt in ihrer ersten Gestalt von GENTELE her (F. 9, 453), wurde aber von STAHLSCHMIDT (B. 1, 141) erheblich modificirt; sie beruht auf der, bei 60 bis 80° stattfindenden Reduction einer, am besten durch Barytwasser alkalisch gemachten Lösung von Ferricyankalium, von welchem 10,980 g 1,052 g Glykose entsprechen. Die Endreaction, das Eintreten einer bleibenden, grüngelben Farbe ist, nach STAMMER (D. 158, 401) nicht scharf, daher das Ergebniss nicht genau; SOSTMANN (Z. 22. 170) erhielt besser stimmende Resultate unter Anwendung von Bleiessig als Indicator, da Ferricyanblei weiss, Ferrocyanblei aber gelb ist. QUINCKE (F. 1892, 1) fand das Reductionsverhältniss von Menge, Temperatur und Concentration der Lösung derartig abhängig, dass Fehler von 1 bis 1,5 Proc. unvermeidlich sind.

Quecksilbermethoden. Eine weitere Methode ist die von KNAPP (F. 9, 395) angegebene, welche als Probeflüssigkeit eine auf einen Liter aufgefüllte Lösung von 10 g Cyanquecksilber und 100 ccm Natronlauge vom spec. Gewichte 1,145, und als Indicator für die Ausfällung alles Quecksilbers, Schwefelammonium benutzt; 1 Thl. Glykoseanhydrid soll 4 Thle. Cyanquecksilber reduciren. Während LENSSEN (F. 9, 453) und PILLITZ (F. 10, 456) auf diese Weise gute Resultate erhielten, wies SACHSSE (Z. 26, 872) unter Anwendung einer, mit Aetzkali übersättigten Zinnchlorürlösung als Indicator, die Ungenauigkeit der Endreaction nach. Er schlägt eine Lösung vor, die im Liter 18 g Quecksilberjodid, 25 g Jodkalium, und 80 g festes Aetzkali enthält, von der 40 ccm genau 1,1342 g Glykose entsprechen; HEINRICH (Z. 28, 673) empfiehlt eine weniger alkalische Lösung zu bereiten, indem man in einem Liter 18 g reines trockenes Quecksilberjodid, 25 g Jodkalium, und

nur 10 g Aetzkali auflöst, so dass 40 ccm genau durch 21,3 ccm einer Lösung von 6 g Glykoseanhydrid in einem Liter Wasser reducirt werden. Zur Bestimmung geringer Mengen Glykose darf man nur 2,5 bis 5 ccm der Lösung anwenden; man erhitzt zum Sieden, lässt, ohne dasselbe zu unterbrechen, die Zuckerlösung zufliessen, und kocht vor Herausnahme der Probe gut auf; bei der Bestimmung von zehntel Procenten Glykose soll man nur 2,5 ccm gebrauchen, setzt aber, um die durch zu grosse Verdünnung des Alkalis verzögerte Reaction zu beschleunigen, noch 2,5 ccm einer Lösung von 10 g Aetzkali in einem Liter Wasser zu. — BAUER (L. V. 36, 304) verwendet eine Lösung, die in 500 ccm 5,372 g Quecksilberchlorid, 16,292 g Jodkalium, und 5 g Aetzkali enthält.

Nach MERTENS (B. 6, 440) kann man auch zu einem Ueberschusse siedender alkalischer Cyanquecksilberlösung eine bekannte Menge der Glykoselösung zusetzen, nach dem Erkalten mit Wasser bis zu einem bestimmten Volum auffüllen, und das Cyankalium mit salpetersaurem Silber titriren; das in der alkalischen Cyanquecksilberlösung schon enthaltene Cyankalium muss in einem Theile der Lösung bestimmt, und in Abzug gebracht werden.

MACAGNO hat vorgeschlagen, titrirte Quecksilberchloridlösung mit einer neutralen Glykoselösung zu erwärmen, das ausfallende Quecksilberchlorür abzufiltriren, und den Rest des Chlorides mit Jodkalium zu titriren; SCHIFF (B. 7, 360) erhielt jedoch nach dieser Methode keine guten Resultate. Nach HAGER (F. 17, 780) verwendet man eine Lösung, die im Liter 30 g Quecksilberoxyd, 30 g essigsaures Natron, 25 g concentrirte Essigsäure, und 50 g Kochsalz enthält; auf je 1 g zu erwartenden Traubenzucker setzt man 200 ccm derselben zu, erwärmt eine bis zwei Stunden im Wasserbade, filtrirt das ausgefällte Quecksilberchlorür ab, wäscht es mit verdünnter Salzsäure, Wasser, und Alkohol, trocknet, und wägt es; 1 g Glykose reducirt 5,4 g Quecksilberoxyd, und liefert 5,88 g Quecksilberchlorür.

Bemerkt sei noch, dass die Quecksilberlösungen auch von Kreatin, Kreatinin, ja sogar von Glycerin, und unter Umständen von Alkohol reducirt werden, und daher in vielen Fällen, z. B bei Harnanalysen, gänzlich unanwendbar sind (GUILLAUME-GENTIL, Centr. 93b., 338).

Nach SOXHLET (J. pr. II, 21, 300) sind die Quecksilbermethoden weder genauer, noch bequemer, als die Kupfermethoden, und constante Reductionsverhältnisse lassen sich auch hier nicht auffinden. Zur Reduction eines Volumens KNAPP'scher Lösung

wird desto mehr Glykoselösung verbraucht, in je kleineren Portionen man dieselbe zusetzt; man kann nur dann übereinstimmende Resultate erhalten, wenn man die ganze Menge der $^1/_2$- bis 1 procentigen Glykoselösung auf einmal beifügt, zwei bis drei Minuten kocht, das Filtrat auf Quecksilber prüft, und neue Versuche mit kleineren oder grösseren Mengen Traubenzuckerlösung macht, bis man, bei einer Differenz von 0,1 bis 0,2 ccm, das eine Mal eine quecksilberhaltige, das andere Mal eine quecksilberfreie Flüssigkeit findet. Das von KNAPP angegebene Reductionsverhältniss, 100 ccm Lösung = 250 mg Glykoseanhydrid, ist unrichtig, es entsprechen vielmehr 100 ccm nur 202 mg Glykose in halbprocentiger, und 201 mg in einprocentiger Lösung; 1 g Glykose in einprocentiger Lösung reducirt 497,5 ccm KNAPP'scher Lösung, enthaltend 100 g Aetznatron, während bei stärkerer Alkalität etwas weniger reducirt wird. Bei Anwendung der SACHSSE'schen Lösung wird desto weniger Glykose verbraucht, je allmählicher der Zusatz geschieht; auch ist hier die Concentration von grösserem Einflusse, denn zur Reduction von 100 ccm benöthigt man 325 mg Glykose in halbprocentiger, und 330,5 mg in einprocentiger Lösung; 1 g Glykose in einprocentiger Lösung reducirt 302,5 ccm. — Obwohl nun SOXHLET's Zahlen, sobald man genau seinen Vorschriften entsprechend arbeitet, vollkommen zutreffen, so lässt sich doch auch das von KNAPP angegebene Verhältniss, bei Einhaltung nachfolgender Arbeitsweise, constant erreichen: Je nachdem die Glykoselösung unter 0,1 Proc., 0,1 bis 0,5 Proc., oder 0,5 bis 1 Proc. Glykose enthält, verdünnt man die KNAPP'sche Lösung mit zwei, drei, oder vier Volumen Wasser, erhitzt die Flüssigkeit in einem Kolben zum schwachen Kochen, setzt je 2 ccm Zuckerlösung aus einer Bürette zu, und kocht dabei jedesmal $^1/_2$ bis 1 Minute. Mit der klar gewordenen Flüssigkeit befeuchtet man ein Filtrirpapier, und untersucht dasselbe mittelst Salzsäure und Schwefelwasserstoff auf Quecksilber; ist solches noch vorhanden, so setzt man nur 0,2 bis 0,5 ccm Zuckerlösung zu, kocht jedesmal $^1/_2$ bis 1 Minute, prüft die Reaction, und wiederholt dies so lange, bis sich die Lösung frei von Quecksilber zeigt (OTTO, J. pr. II, 26, 87; N. Z. 9, 100).

Andere Methoden. Von den zahlreichen Vorschlägen, die zur quantitativen Bestimmung der Glykose noch gemacht worden sind, seien nur einige der wichtigsten kurz erwähnt.

LAVES (A. ph. 231, 366) empfiehlt, hauptsächlich für Harnanalysen, die Fällung als Osazon, welches man durch Lösen in

Alkohol, und Versetzen des eingeengten Filtrates mit Wasser reinigt, und auf einem tarirten Filter wägt; für den gelöst gebliebenen Antheil ist eine Correctur anzubringen. Aus der Silberlösung von TOLLENS (B. 15, 1828; 16, 921) reducirt 1 Mol. Traubenzucker, je nach dem Ueberschusse desselben, 12 bis 13 Atome Silber, und wenn man noch etwas Natron hinzufügt, 16 bis 18; da die Oxydation zu Oxalsäure 18 Atome erfordert, so scheint hiernach die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung geboten zu sein, deren nähere Umstände jedoch bisher nicht genügend erforscht sind. Ebenso verhält es sich betreff der Bestimmung der Glykose in Form von zuckersaurem Silber (TOLLENS, B. 21, 2149). Das Verfahren von WILL (A. ph. III 25, 812), Fällung der Glykose aus alkoholischer Lösung als Baryumverbindung $C_6H_{12}O_6.BaO$, Behandeln letzterer mit Normalsäure, und Zurücktitriren des Ueberschusses, ist nur für gewisse Zwecke, z. B. für Harnanalysen, verwendbar; ganz unbrauchbar ist die Titration mit Kaliumpermanganat, und zwar auch in alkalischer Lösung (LENZ, F. 24, 34).

### c. Arabinose neben Glykose.

Arabinose lässt sich nach FISCHER (B. 27, 2491) neben Glykose mittelst p-Bromphenylhydrazin erkennen, womit, unter den weiter oben beschriebenen Umständen, nur die erstere ein schwer lösliches Hydrazon giebt; auch die Abscheidung der Osazone kann, mit Rücksicht auf deren verschiedenes optisches Verhalten (siehe oben), zuweilen von Nutzen sein.

### d. Glykose neben Dextrin.

Häufig sind Glykose und Dextrin neben einander zu bestimmen, sowohl bei der Untersuchung des Stärkezuckers und der sog. Säure- und Malz-Dextrine, als auch bei jener gewisser Naturproducte, z. B. der Weine und des Honigs; denn manche Weine und Honigarten, besonders die Honigthau-haltigen sowie der Tannenhonig, führen oft beträchtliche Mengen Dextrin, letzterer 6 bis 9 Proc., und selbst mehr (RAUMER, Z. ang. 1889, 606 und 1890, 421; AMTHOR und STERN, Z. ang. 1889, 575; HAENLE, Chz. 12, R. 31, und Centr. 90 b., 339; LIST, Chz. 14, 804). Die üblichen Methoden sind alle mehr oder weniger unsicher.

Qualitativ lässt sich der Traubenzucker durch SOLDAINI's, oder durch BARFOËD's Reagens nachweisen, welche beide von

Dextrinen nicht reducirt werden sollen; in manchen Fällen, nämlich für feste krystallisirte Stoffe, kann auch die Birotation des zu prüfenden Productes einigen Anhalt gewähren, indem man die anfängliche Drehung mit der constant gewordenen vergleicht, und zusieht, ob das Verhältniss beider das für Glykose charakteristische ist, oder in welchem Grade es von diesem abweicht (LIPPMANN, Z. 38, 660). Die durch Eindampfen in feste Form übergeführten Stärkezucker u. dergl., zeigen gewöhnlich keine Birotation; untersucht man sie, nach HERZFELD, mittelst der CLERGET'schen Methode (siehe bei Invertzucker), so geht die Drehung des Dextrins, die meist über 200° beträgt, nur wenig (um etwa 10°) zurück, und dieses Verhalten ist leicht genau zu beobachten, und sehr charakteristisch.

Quantitativ ist, nach RUMPF und HEINZERLING (F. 8, 358), Glykose neben Dextrin mittelst FEHLING'scher Lösung bestimmbar, wenn man in starker Verdünnung arbeitet, nicht zu lange kocht, und womöglich einige Vorversuche anstellt. Schon SIEBEN fand zwar, dass auch die Dextrine Reduction bewirken (Z. 34, 850), doch sollten nach ALLIHN (Z. 32, 969) erst 100 Thle. derselben 1,3 Thln. Glykose äquivalent sein, so dass ihre Gegenwart kaum einen merklichen Fehler bedingen würde; da aber die untersuchten Dextrine verschiedener Natur gewesen sein dürften, und SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 23, 3060), ZULKOWSKY (B. 23, 3295), SCHIFFERER (N. Z. 29, 167), HIEPE (Centr. 94, 417), u. A., neuerdings bewiesen, dass die Dextrine Aldehydgruppen enthalten und reducirend wirken, so lassen sich mittelst FEHLING'scher Lösung wohl schwerlich genaue Resultate erwarten. Ob SOLDAINI'sche Lösung günstigere Ergebnisse liefert, ist nicht untersucht.

EFFRONT (Mon. 1887, 229) hat vorgeschlagen, Gemische von Dextrinen und Traubenzucker mit Natrium- oder Ammonium-Hypochlorit zu behandeln, welche allein den letzteren zerstören sollen, so dass man nur vor und nach dieser Behandlung je eine Polarisation vorzunehmen hat. BAUER fand diese Methode langwierig und unzuverlässig, auch erhielt er oft Lösungen, die zur Polarisation völlig ungeeignet waren.

Versuche, Glykose neben Dextrin durch Gährung zu bestimmen, lieferten sehr abweichende Ergebnisse, da sich sowohl Dextrine verschiedener Natur, als auch verschiedener Hefenarten nicht in gleicher Weise verhalten. Sicher scheint, dass Presshefe öfter erneuert, und bei 30° C. längere Zeit einwirkend (unter Umständen einen bis zwei Monate), auch die Dextrine vollständig

vergährt (RAUMER, Z. ang. 1890, 424; MADER und SENDTNER Chz. 16, 1453; MEDICUS und IMMERHEISER, F. 30, 665; FRESENIUS, F. 30, 669), entweder weil sie ein Glykase-ähnliches, die Dextrine verzuckerndes Enzym abscheidet (AMTHOR, Chz. 16, R. 270), oder weil sie einzelne specifisch wirksame Hefenarten, sog. wilde Hefen, Bacterien, u. s. f., enthält (HANSEN, WILL). In gleicher Weise wirkt auch der Wein-Kahmpilz (FRESENIUS, a. a. O.). Hingegen vergährt Weinhefe die Dextrine meist wenig und sehr langsam, Bierhefe, in grossen Mengen länger einwirkend, etwas rascher und vollständiger (LIST, Chz. 14, 804); Saccharomyces cerevisiae I. vergährt Dextrine, insbesondere Malzdextrine, gar nicht (BROWN und MORRIS, A. 231, 72; LINTNER, Z. ang. 1892, 329), Sacchar. ellipsoïdeus und pastorianus aber in merklichem Grade, und Pombe-Hefe völlig aber sehr langsam (DELBRÜCK, Chz. 19, 346). Angaben über vollständige Vergährbarkeit der Dextrine durch gewöhnliche (unreine) Hefe (SCHMIDT und ROSENHEK, B. 17, 2456; ROTTGER, Centr. 92, 760), sind also keineswegs, wie dies wohl geschehen ist, als unbedingt irrthümliche anzusehen.

Die Dialyse von Dextrin-Glykose-Mischungen ist namentlich zu Zwecken der Honiganalyse empfohlen worden; nach HAENLE (a. a. O.), dessen Methode NESSLER, PICHAUER, RÖSSLER, STAHL, SENDELE (Centr. 92b., 428), NEUBURGER (Centr. 93 b., 164), und Andere günstig beurtheilen, soll man bei kräftiger, 16 bis 18 Stunden langer Dialyse in 1 mm hoher Schicht, stets (auch bei den stark Dextrin-haltigen Coniferen-Honigen), einen völlig reinen, optisch inactiven Rückstand erhalten. DIETRICH (Chz. 16, 1453; Centr. 93 b., 1035), MANSFELD (Chz. 17, R. 67), WEIGLE (Chz. 17, 1174), FISCHER (Z. ang. 1892, 717), PARTHEIL (Centr. 95, 363), AMTHOR, und Andere, fanden dies aber durchaus nicht bestätigt, beobachteten vielmehr zumeist noch Rechtsdrehung; nach RAUMER (F. 33, 397) liegt dem Verfahren die richtige Beobachtung zu Grunde, dass die Dextrine des Honigs zumeist leichter dialysiren als jene des Stärkesyrups, es würde aber empfehlenswerth sein, der Dialyse eine Vergährung vorangehen zu lassen, um die Dextrine, soweit sie vergährbar sind, sogleich vollständig aus der Lösung zu entfernen.

KÖNIG und KARSCH (F. 34, 1) empfehlen, 40 g Honig mit Wasser auf 40 ccm zu bringen, davon 20 ccm in einem 250 ccm-Kolben sehr allmählich, und unter stetem Rühren, mit absolutem Alkohol zu versetzen (bis zur Marke), die Lösung unter öfterem Schütteln zwei bis drei Tage stehen zu lassen, sie dann rasch

zu filtriren, und nach Entfernung des Alkohols das Reductionsvermögen und die Rotation zu bestimmen. Die Dextrine sollen stets ausgefällt, und die Honige daher immer linksdrehend sein, ausser wenn grössere Mengen (des leicht erkennbaren) Rohrzuckers zugegen sind. In Gegenwart von Stärkesyrup-Dextrinen versagt aber auch dieses Verfahren; auch sind keineswegs alle natürlichen Honige immer linksdrehend (siehe bei Invertzucker).

Endlich ist auch vorgeschlagen worden, die Dextrine mittelst Salzsäure, oder durch Diastase zu verzuckern, und aus dem Drehungs- und Reductions-Vermögen der so erhaltenen, sowie der ursprünglichen Lösung, den Gehalt an Glykose und Dextrin zu berechnen; da aber die Einheitlichkeit der Dextrine niemals feststeht, und ihr anfängliches Drehungs- und Reductionsvermögen niemals genau bekannt ist, so lassen sich auch auf diesem Wege zuverlässige Ergebnisse nicht erhalten. Zur blossen analytischen Charakterisirung von Stärkezuckern und Dextrinen des Handels fand indess HERZFELD die CLERGET'sche Methode (siehe bei Invertzucker) in Verbindung mit der Kupfermethode recht brauchbar; den Zucker berechnet man hierbei als Glykose (nicht als Maltose, die ebenfalls vorhanden sein kann), während man das Dextrin allerdings quantitativ nicht zu bestimmen vermag.

### e. Glykose neben anderen Stoffen.

Glykose neben jenen ihrer, häufig optisch activen und reducirenden Zersetzungsproducte, welche durch Wärme oder Alkalien entstehen, lässt sich nach LEPLAY (J. fabr. 30, 13) und PELLET (J. fabr. 30, 16; S. B. 17, 189) angeblich bestimmen, indem man die Lösung mit Bleiessig klärt (dessen Ueberschuss mit Natriumsulfat entfernt wird), und sie vor der Filtration mittelst reiner Knochenkohle entfärbt; das Filtrat soll dann allein reine Glykose enthalten (?).

Glykogen neben Traubenzucker lässt sich in Form seiner Eisenoxydverbindung fällen (LANDWEHR, H. 8, 165), Mannit in Form seines Benzacetals, welches beim Schütteln mit Benzaldehyd in salz- oder schwefelsaurer Lösung entsteht, und in Wasser, in kaltem Alkohol, Säuren, und Alkalien, vollkommen unlöslich ist (MEUNIER, C. r. 107, 910).

Zur Bestimmung von Glykose neben Stärke verzuckert man letztere durch Säuren, oder Diastase und Säuren, und stellt den Glykosegehalt der ursprünglichen und der schliesslich erhaltenen Lösung mittelst der Kupfermethode fest. Auf Grund der Ver-

suche von MAERCKER und MORGEN, sowie SACHSSE, hat FAULENBACH (H. 7, 510) diesbezügliche Methoden ausgearbeitet, die indessen MONHEIM (Z. ang. 1, 65) als ungenau, unzuverlässig und langwierig bezeichnet. Ist gleichzeitig auch noch Cellulose zugegen, so würde die Hydrolyse mittelst mineralischer Säuren diese ebenfalls angreifen, und daher ganz unrichtige Resultate liefern; in solchen Fällen bedient man sich daher, nach MAERCKER, und MORGEN, REINKE, O'SULLIVAN, HIBBARD (Am. 17, 64; N. Z. 34, 86), und Anderen, entweder der Diastase und sodann einer schwachen organischen Säure, z. B. der Weinsäure, oder man wendet sofort eine solche an, z. B. Milchsäure nach REINKE, Weinsäure nach SIEVERS, Benzoësäure nach DELTOUR, Salicylsäure nach BUNGENER und FRIES, Oxalsäure nach GUICHARD, u. s. f. Nach MUNSCHE ist die Stärkebestimmung durch Verzuckerung mittelst Malzauszuges, und Vergährung des so gebildeten Zuckers, allen anderen Methoden vorzuziehen (Centr. 94b., 220 und 300), besonders wenn es sich um unreine Producte handelt, bei denen sämmtliche übrigen Verfahren, auch wenn sie für reine Stärke genau sind, merkliche Fehler und erhebliche Differenzen unter einander ergeben (STONE, Am. 16, 726).

Auf die Einzelheiten dieser, für gewisse Industrien sehr wichtigen Bestimmungen, kann jedoch an dieser Stelle ebensowenig eingegangen werden, wie auf die Analyse der reinen Stärke selbst durch Ueberführung in Glykose (s. WEIN's Tabellenwerk, S. 39), u. dergl. Auch auf die Bestimmung des Traubenzuckers in manchen Industrieproducten, z. B. im Leder, zu dessen Beschwerung er häufig dient, kann nur verwiesen werden (SIMAND, Z. ang. 1892, 683; SCHRÖDER und BARTEL, D. 293, 229 und N. Z. 33, 231).

Substanzen, deren Nachweis oder Bestimmung neben Traubenzucker und anderen Zuckerarten in neuerer Zeit von Wichtigkeit geworden ist, sind die künstlichen Süssstoffe, z. B. Benzoësäuresulfinid (missbräuchlicherweise auch Saccharin genannt) und p-Phenetolcarbamid (sog. Sucrol oder Dulcin), die, in Ansehung ihrer ausserordentlichen versüssenden Kraft, empfohlen wurden, um z. B. dem Stärkezucker und den Stärkezuckersyrupen den süssen Geschmack des Rohrzuckers und der Rohrzuckersyrupe zu ertheilen.

Behufs Prüfung auf Benzoësäuresulfinid, $C_6H_4<{SO_2 \atop CO}>NH$, werden Syrupe und Lösungen verdünnt, und falls sie alkalisch

sind schwach angesäuert (am besten mit Phosphorsäure), feste Substanzen entfettet (am besten mit Aether, Petroleumäther, oder einem Gemische beider), gepulvert, mit einigen Tropfen Phosphorsäure durchfeuchtet, und getrocknet, worauf man mit einer reichlichen Menge Aether ausschüttelt, — erforderlichen Falles zwei- bis dreimal je eine Stunde —, und dann den Aether verdunstet. Die Untersuchung des Rückstandes kann auf sehr verschiedene Weise geschehen: nach PINETTE und RÖSE (Chz. 11, R. 220), sowie nach KAYSER (Centr. 88, 936) befeuchtet man ihn mit etwas Natronlauge, bringt zur Trockne, erhitzt 30 Minuten auf 250°, löst in Wasser, übersättigt mit Schwefelsäure, zieht mit Aether, oder nach WAUTERS (Bl. B. 8, 54) besser mit Chloroform aus, und weist die beim Schmelzen gebildete Salicylsäure nach; nach HILGER (Chz. 14, 686) trägt man den mit Soda gemischten Rückstand in schmelzenden Salpeter ein, so allmählich und vorsichtig, dass die Temperatur stets unter 300° bleibt, und stellt dann die Reaction auf Salicylsäure an; nach ALLEN (Centr. 88, 1046) prüft man auf die beim Schmelzen entstehende Schwefelsäure, nach VITALI (Bl. Ass. 7, 548) auf die, beim Erhitzen mit 3 Thln. Aetzkalk auf Rothgluth gebildeten Zersetzungsproducte, d. i. Schwefelsäure, Ammoniak, und Benzoësäure oder Benzol. Nach GRAVILL geben schon Spuren Benzoësäuresulfinid beim Erhitzen mit Ferrocyankalium eine charakteristische hellgrüne Färbung (F. 1888, 397); nach VITALI (a. a. O.) entstehen beim Erhitzen mit 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 3 Thln. Jodsäure oder Kaliumjodat intensiv grüne Streifen, die sich erst blau, dann roth, und zuletzt violett färben; nach LINDO (N. 58, 51) erhält man, wenn man mit etwas Salpetersäure zur Trockne bringt, und dann mit einem Tropfen einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol von 50 Proc. erhitzt, blaue Streifen, die sich allmählich röthlich färben, und beim Erkalten wieder verschwinden. BÖRNSTEIN (F. 27, 309) empfiehlt, 0,5 cg des oben erwähnten trockenen Aether- oder Chloroform-Rückstandes mit 1 cg Resorcin und zwei bis drei Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Reagensglase zu erhitzen, ein- bis dreimal vorsichtig aufwallen zu lassen, die erkaltete Lösung zu verdünnen, und mit Alkali zu übersättigen, wobei im Augenblicke des Umschlages der Reaction plötzlich so intensive Fluorescenz (grün im auffallenden, roth im durchfallenden Lichte) eintritt, dass dieselbe bei Anwendung von 0,001 g Substanz noch in sechs Litern Wasser auf das Deutlichste hervortritt (F. 27, 165; N. Z. 20, 237; B. 21, 3396 und R. 488).

Nach HAAS (Chz. 13, R. 96) und HOOKER (B. 21, 3395) ist dieses Verfahren nicht unbedingt zuverlässig, auch fand GANTTER (F. 32, 309), dass manche Harze, z. B. Colophonium, insbesondere aber die im Biere enthaltenen Harze, ebenfalls eine fluorescirende Lösung ergeben, so dass der Nachweis von Benzoësäuresulfinid im Biere keinesfalls auf diese Weise geführt werden kann; nach HERZFELD (Z. 44, 779) ist aber die Reaction, wenn sie genau nach obiger Angabe, und vor Allem mit keiner grösseren Menge Schwefelsäure angestellt wird, vertrauenswürdig, und in ihrer Farbenerscheinung charakteristisch.

In allen zweifelhaften Fällen empfiehlt GANTTER (a. a. O.), statt der oben erwähnten, mehr oder minder langwierigen und unsicheren chemischen, die physikalischen Eigenschaften des Aetherrückstandes, namentlich dessen Geschmack, zu prüfen, wie dies auch schon SCHMITT (Bl. Ass. 5, 13) und KAYSER (Centr. 88, 936) befürworteten. Man verdampft also z. B. 500 ccm Bier zum dickflüssigen Extracte, behandelt diesen mit einigen Tropfen Salzsäure und 200 ccm Alkohol von 95 Proc., concentrirt zum Syrup, zieht mit Aether aus, verdampft diesen, löst den Rückstand in Wasser, und lässt die Lösung verdunsten; verbleibt hierbei eine gelbliche, krystallinische, intensiv süsse Masse, so ist die Anwesenheit von Benzoësäuresulfinid anzunehmen. Nach LINDEMANN und MOTTEN (Bl. III, 9, 441) kann man auch z. B. 500 ccm Bier mit Schwefelsäure stark ansäuern, es in 5 bis 10 mm hoher Schicht mit Aether bedeckt 24 Stunden stehen lassen, wobei dieser das Benzoësäuresulfinid aufnimmt, und dann den Aether-Rückstand in der angegebenen Weise weiter untersuchen.

Eine, der Glycerinbestimmung im Weine nachgebildete Methode gab SPAETH an (Z. ang. 1893, 579): man dampft die zu untersuchende Flüssigkeit unter Sandzusatz auf 10 bis 20 ccm ein, fügt 1 bis 2 ccm Phosphorsäure zu, extrahirt am Wasserbade mit einer Mischung gleicher Theile Aether und Petroleumäther (Siedep. 60°), filtrirt die 200 bis 250 ccm betragende Lösung durch gereinigten Asbest, verdampft sie am Wasserbade, indem man zuletzt Luft einbläst, und behandelt den Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Sodalösung, die das Benzoësäuresulfinid aufnimmt, und noch 0,001 Proc. durch ihren stark süssen Geschmack anzeigt; ist der procentische Gehalt noch geringer, so zieht man zweckmässigerweise vor dem Ansäuern mit heissem Alkohol aus, und extrahirt erst den Verdampfungsrückstand mit Aether und Petroleumäther. Bier versetzt man

zunächst mit einigen Krystallen Kupfernitrat, welches das Hopfenbitter (dessen Geschmack sonst jenen des Benzoësäuresulfinids verdeckt) in Form einer völlig unlöslichen Verbindung fällt, so dass man hierauf, ohne Filtration, wie oben angegeben, weiter verfahren kann. Bringt man die sodahaltige Sulfinidlösung zur Trockne, befeuchtet mit ein bis zwei Tropfen Sodalösung, fügt 1 bis 2 g feste Soda hinzu, und trägt die Mischung langsam und in kleinen Mengen in schmelzenden Salpeter ein, so kann man, nach dem Lösen der Schmelze in Wasser und Ansäuern mit Salzsäure, die gebildete Schwefelsäure leicht nachweisen oder ausfällen.

Zur quantitativen Bestimmung schmilzt man 1 Thl. Aether-Rückstand mit einem Gemische von 6 Thln. chemisch reiner Soda und 1 Thl. chemisch reinem Salpeter vorsichtig im Platintiegel. glüht zuletzt schwach, und wägt das Baryumsulfat, aus dessen Schwefelgehalt man die Menge des Benzoësäuresulfinides berechnet (REISCHAUER, D. Z. 11, 123); HERZFELD fand diese ursprüngliche Vorschrift zeitraubend und ungenau (D. Z. 13, 73), in der Modification von SPAETH (a. a. O.) lässt sie sich aber rasch und sehr sicher ausführen. ALLESSANDRI empfahl (Centr. 88, 1401), das sehr diffusionsfähige Sulfinid durch Dialyse abzuscheiden, es mit Quecksilbernitrat zu fällen, die Fällung in heissem Alkohol zu lösen, die mit Wasser verdünnte Lösung mittelst Schwefelwasserstoff zu behandeln, das Filtrat zu verdunsten, und den Schwefelgehalt des Rückstandes zu ermitteln. — Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Saccharin und Salicylsäure, welche auf Fällung der letzteren als Bromsalicylsäure beruht, hat HAIRS angegeben (Chz. 17, R. 295).

Um auf p-Phenetolcarbamid (Dulcin), $C_6H_5<^{O.C_2H_5}_{NH.CO.NH_2}$, zu prüfen, räth MORPURGO (Chz. 17, R. 135), eine Lösung der Substanz nebst 5 Proc. Bleicarbonat am Wasserbade zum dicken Syrup zu concentriren, mit starkem Alkohol auszuziehen, das Filtrat zu verdunsten, den Rückstand auszuäthern, und den Aether abzudestilliren; das Dulcin hinterbleibt in weissen oder gelblichen, rein süssen, in heissem Wasser, Alkohol, und Aether leicht löslichen Krystallen vom Schmelzp. 173 bis 174°; erwärmt man 1 Thl. desselben mit zwei Tropfen Phenol und zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure, setzt etwas Wasser zu, und lässt auf die erkaltete Mischung vorsichtig etwas Ammoniak oder Natronlauge auffliessen, so bildet sich sofort eine intensiv veilchenblaue

Zone (BERLINERBLAU, Chz. 17, 1459). Nach WENDER (Chz. 17, R. 170) kann man auch zu einer Spur des Aether-Rückstandes einige Tropfen rauchender Salpetersäure fügen, die Flüssigkeit, die sich unter heftiger Reaction orangeroth färbt, zur Trockne bringen, und dem neuen Rückstande je zwei Tropfen Phenol und concentrirte Schwefelsäure zusetzen, wobei eine starke blutrothe Färbung eintritt. Die beschriebenen Farbenreactionen sind indessen, wie THOMS (Chz. 17, 1487) hervorhebt, nicht direct für das p-Phenetolcarbamid charakteristisch, sondern für sein Zersetzungsproduct, das p-Phenetidin.

## B. Die Links-Glykose (l-Glykose).

Die Links-Glykose, $C_6H_{12}O_6$, wurde bisher ausschliesslich durch Reduction des Laktones ihrer Oxysäure, der l-Glykonsäure (s. d. weiter unten), in schwach saurer Lösung mittelst Natriumamalgam, erhalten (FISCHER, B. 23, 2618; Z. 40, 994). Durch wiederholtes Lösen und Abpressen des Rohproductes, Auflösen in heissem Methylalkohol, und Versetzen der concentrirten Lösung mit absolutem Alkohol, gewinnt man die l-Glykose in Warzen kleiner, harter, Krystallwasser-freier Prismen vom Schmelzp. 141 bis 143°, welche rein süss schmecken, sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol lösen, aus wässeriger Lösung leicht wieder anschiessen, und die Drehung $\alpha_D = -51{,}4^0$ für $p = 4$, sowie die Birotation — 94,5° zeigen. In allen ihren äusseren Eigenschaften gleicht die l-Glykose völlig der d-Glykose, ihre Rotation ist jedoch nur dem Betrage nach die nämliche, der Richtung nach aber eine entgegengesetzte; ferner ist die l-Glykose vollkommen gährungsunfähig (FISCHER, B. 23, 2620; FISCHER und THIERFELDER, B. 27, 2031). Ihre Configuration entspricht nach FISCHER (B. 24, 2683) dem Bilde

```
      COH
       |
 HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
 HO—C—H
       |
 HO—C—H
       |
      CH₂OH.
```

Die l-Glykonsäure, $C_6H_{12}O_7$, entsteht in geringer Menge (etwa 6 Proc.) beim Erhitzen der stereo-isomeren l-Mannonsäure (s. diese) mit Chinolin oder Pyridin auf 140° (FISCHER, B. 23, 2611 und Z. 40, 994; B. 24, 2136); in weit reichlicherer Menge bildet sie sich aber, zugleich mit l-Mannonsäure, bei der Einwirkung von Blausäure auf l-Arabinose, die KILIANI (B. 19, 3029) zuerst untersuchte.

Wie bereits erwähnt, giebt nämlich die l-Arabinose, bei der Behandlung mit Blausäure gleichzeitig zwei Cyanhydrine, deren Verseifung zwei Arabinosecarbonsäuren, $CH_2OH.(CHOH)_3.\overset{*}{C}HOH.COOH$, liefert, die bezüglich des $\overset{*}{C}$ bezeichneten Kohlenstoffatomes stereo-isomer sind, und sich nicht mit einander verbinden (FISCHER, B. 23, 799, 2134, 2623). Die eine derselben, welche allein KILIANI entdeckte und als „Arabinosecarbonsäure“ beschrieb, hat sich später als l-Mannonsäure erwiesen, und wird bei der l-Mannose geschildert werden; die andere, welche FISCHER als l-Glykonsäure erkannte, bleibt in der letzten Mutterlauge von der Krystallisation der l-Mannonsäure zurück.

Um sie aus dieser zu gewinnen, stellt man zunächst aus einer kleineren Menge derselben, z. B. 20 g, durch einstündiges Kochen am Wasserbade mit 80 g Wasser, 20 g Phenylhydrazin und 15 g Essigsäure von 50 Proc., ihr Hydrazid dar (s. dieses weiter unten), filtrirt nach dem Erkalten, wäscht mit Wasser, Alkohol, und Aether aus, und krystallisirt, unter Zusatz von Knochenkohle, aus 10 Thln. Wasser um; das krystallisirte Hydrazid kocht man $^1/_2$ Stunde mit 20 Thln. Barytwasser (10 Proc. reines Barythydrat enthaltend), entfernt das Phenylhydrazin durch acht- bis zehnmaliges Ausäthern, fällt genau mit Schwefelsäure, entfärbt mit Knochenkohle, kocht mit Calciumcarbonat bis neutrale Reaction eintritt, concentrirt das nochmals entfärbte Filtrat zum Syrup, fügt der kochenden Lösung desselben in möglichst wenig Wasser Alkohol bis zur beginnenden Trübung zu, wartet einige Tage ab, bis der anfangs zäh ausfallende Syrup hart und fest wird, und krystallisirt ihn schliesslich aus wenig warmem Wasser um, wodurch man reinen l-glykonsauren Kalk erhält.

Sobald man nun etwas von diesem Salze besitzt, kocht man den Rest der eingangs erwähnten Mutterlauge direct mit Calciumcarbonat bis zum Eintreten neutraler Reaction, entfärbt mit Knochenkohle, und rührt in das eingedickte Filtrat das gewonnene Kalksalz ein; schon nach wenigen Tagen ist ein dicker

Krystallbrei vorhanden, und durch Umkrystallisiren des mit etwas kaltem Wasser verriebenen Kalksalzes aus heisser wässeriger Lösung, erhält man dasselbe rein; 50 g Arabinose geben (neben 20 g l-Mannonsäure-Lakton) 8 bis 9 g l-glykonsauren Kalk. Zerlegt man dieses Kalksalz mit Oxalsäure, so entsteht die freie l-Glykonsäure, die aber beim Abdampfen zum Theil in ihr Lakton übergeht, so dass schliesslich ein unkrystallinisches, stark linksdrehendes Gemisch von Säure und Lakton hinterbleibt. Erhitzt man l-Glykonsäure mit Chinolin eine Stunde auf 140°, so geht sie zum Theil wieder in l-Mannonsäure über. Das Kalksalz, $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca$, bildet blumenkohlartige Massen mikroskopischer Nadeln, enthält kein Krystallwasser, löst sich in 3 bis 4 Thln. heissen Wassers, zeigt für $p = 10$ die Drehung $\alpha_D^{20} = - 6{,}64°$, und besitzt keine Birotation; löst man 0,25 g desselben in 3 ccm Wasser, erhitzt mit fünf Tropfen Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 etwa fünf Minuten bis fast zum Kochen, und kühlt ab, so dreht die Lösung im 100 mm - Rohre — 1,52°. Ein basisches Kalksalz scheidet sich in farblosen Flocken ab, wenn man in die laue wässerige Lösung des neutralen Salzes Calciumhydroxyd einträgt, und dann erwärmt; die Salze des Baryums, Strontiums und Cadmiums krystallisiren nicht, und lösen sich sehr leicht in Wasser. Das Hydrazid, $C_6H_{11}O_6 . (N_2H_3 . C_6H_5)$, entsteht bei einstündigem Kochen, und krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Tafeln und Prismen, die bei raschem Erhitzen bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

Durch Reduction der l-Glykonsäure, bezw. ihres Laktones gelangt man, wie bereits erwähnt, zur l-Glykose, durch Oxydation mit Salpetersäure, nach den Vorschriften von LIEBIG (A. 113, 4) und TOLLENS (A. 249, 218) zur Links-Zuckersäure, welche, nach FISCHER und STAHEL (B. 24, 534), auch bei der Oxydation der l-Gulose entsteht (siehe diese); von den Mutterlaugen der l-Mannonsäure ausgehend, und im Uebrigen wie bei der Darstellung der d-Zuckersäure aus d-Glykose verfahrend, kann man leicht direct 25 bis 30 Proc. l-zuckersaures Kalium erhalten. Dieses sehr charakteristische Salz krystallisirt in Büscheln farbloser Nadeln der Formel $C_6H_9KO_8$, löst sich in 68 Thln. Wasser von 15° C., und zeigt Linksdrehung, in fünfprocentiger wässeriger Lösung im 200 mm - Rohr — 0,7°; löst man 0,5 g desselben in 10 ccm Wasser, und erhitzt mit sieben Tropfen Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 etwa fünf Minuten bis fast zum Sieden, so findet man im 200 mm - Rohre die Rotation — 3°. Das Silbersalz

$C_6H_8Ag_2O_8$ bildet weisse Flocken, das Kalksalz $C_6H_8CaO_8 + 4H_2O$ eine weisse, in heissem Wasser schwer lösliche Masse, das Doppelhydrazid farblose Blättchen, die bei 213° unter Zersetzung schmelzen, und sich beim Erwärmen der freien Säure oder des Kalisalzes mit Phenylhydrazin am Wasserbade rasch abscheiden (FISCHER, B. 23, 2611; Z. 40, 994; FISCHER u. STAHEL, B. 24, 534)

l-Methylglykosid erhielt FISCHER (B. 27, 3479) in beiden zu erwartenden stereoisomeren Modificationen, und zwar in krystallisirter Form. Durch Hefen-Glykase und Emulsin wird weder die α- noch die β-Verbindung hydrolysirt.

Das Diphenylhydrazon der l-Glykose, $C_6H_{12}O_5 . N_2(C_6H_5)_2$, scheidet sich, beim zweistündigen Erwärmen verdünnter alkoholischer l-Glykose-Lösung mit $1^1/_2$ Thln. Diphenylhydrazin im Einschlussrohre auf 100°, zunächst als Oel ab, krystallisirt aber sodann in sehr charakteristischen, farblosen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 162°, die sich in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht lösen.

Das Osazon der l-Glykose, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, entsteht auf analoge Weise, wie das der d-Glykose, und ist diesem sehr ähnlich (FISCHER, B. 23, 2618). Es krystallisirt in gelben Nadeln, die rasch erhitzt bei 208° unter Gasentwickelung schmelzen, in kaltem Wasser, Alkohol, und Aether schwer löslich sind, und in Eisessig gelöst starke Rechtsdrehung zeigen; bei der Zerlegung mit concentrirter Salzsäure entsteht ein Oson, dessen Reduction zur l-Fructose (s. diese) führt (FISCHER, B. 23, 373; Z. 40, 707).

## C. Die inactive Glykose (i-Glykose).

Inactive Glykose erhält man durch Lösen gleicher Theile d- und l-Glykose in Wasser, oder durch Reduction eines Gemisches gleicher Theile von d- und l-Glykonsäurelakton in saurer Lösung mittelst Natriumamalgam; sie ist ein farbloser, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslicher Syrup, zeigt kein Drehungsvermögen, und wird von Hefe nur zur Hälfte vergohren, da diese die l-Glykose nicht anzugreifen vermag.

Das Diphenylhydrazon der i-Glykose, $C_6H_{12}O_5 . N_2 . (C_6H_5)_2$, bildet farblose Krystalle, die schon bei 132 bis 133°, also weit niedriger schmelzen, als jene der d- und l-Glykose-Verbindungen.

Das Osazon der i-Glykose, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, ist identisch mit jenem der i-Mannose (s. diese) und der anfänglich als α-Acrose bezeichneten i-Fruktose (s. diese). Es scheidet sich bei mehr-

stündigem Kochen aus, und bildet rein gelbe feine lange Nadeln oder kurze mikroskopische Prismen, die bei 210° sintern und bei 217° unter Zersetzung schmelzen; es löst sich kaum in Wasser, Aether, und Benzol, wenig in Essigäther, und in heissem, absolutem Alkohol (in 250 Thln.), ziemlich jedoch in heissem Eisessig (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566 und 3384; FISCHER, B. 23, 381 und 2617; Z. 40, 707 und 994). Erwärmt man das i-Osazon mit 20 Thln. Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 rasch auf 45°, und verfährt dann weiter wie bei der analogen Behandlung des d-Glykosazons, so erhält man das i-Glykoson, $C_6H_{10}O_6$, als farblosen, in der Kälte amorph erstarrenden Syrup; es wird von Alkalien gebräunt, giebt in wässeriger Lösung auf 140° erhitzt Furfurol, und sechs Stunden mit Salzsäure von 18 Proc. gekocht viel Humus und etwas Lävulinsäure, liefert eine Bleiverbindung und eine krystallisirte, in Wasser schwer lösliche, bei 185° schmelzende Verbindung mit o-Toluylendiamin, wird durch Phenylhydrazin wieder in das Osazon zurückgeführt, und durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in i-Fruktose, und weiterhin durch Natriumamalgam in i-Mannit (s. weiter unten) verwandelt (FISCHER und TAFEL, B. 22, 97). Das i-Glykosazon selbst, wird durch Zinkstaub und Essigsäure zu i-Isoglykosamin (früher α-Acrosamin genannt) reducirt; diese Base ist ein stark reducirender Syrup, wird durch Alkali unter Ammoniakentwickelung gebräunt, giebt ein syrupöses Acetat und ein schön krystallisirtes Oxalat $(C_6H_{13}NO_5)_2 . C_2H_2O_4$, liefert mit Phenylhydrazin gekocht wieder das i-Osazon, und mit salpetriger Säure behandelt die i-Fruktose (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566 und 3384; FISCHER, B. 23, 386 und Z. 40, 707).

Die i-Glykonsäure entsteht durch Mischen gleicher Theile d- und l-Glykonsäure, durch Oxydation der i-Glykose, und durch Umlagerung der i-Mannonsäure (s. diese) beim Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin; beim Abdampfen ihrer Lösung erhält man ein Gemisch der Säure und des Laktones, das keinerlei Drehungsvermögen zeigt. Das Kalksalz, $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca + H_2O$, verliert sein Krystallwasser noch nicht bei 100°, und bedarf 16 bis 20 Thle. siedenden Wassers zu seiner Auflösung, während die beiden Componenten nur gegen 5 Thle. erfordern; concentrirt man eine Lösung gleicher Theile d- und l-glykonsauren Kalkes langsam am Wasserbade, so scheidet sich das i-Kalksalz krystallinisch ab, dampft man aber rasch ein, so fällt ein amorphes schwer lösliches Kalksalz aus, das aber, mit mehr Wasser versetzt und

neuerdings eingedampft, wieder krystallinisch wird. Das Hydrazid der i-Glykonsäure, $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$, krystallisirt in kleinen farblosen Warzen vom Schmelzp. 188° (FISCHER, B. 23, 2617; Z. 40, 994).

Die i-Zuckersäure erhält man durch Mischen gleicher Theile d- und l-Zuckersäure, sowie durch Oxydation der i-Glykose oder i-Glykonsäure; sie besitzt kein Drehungsvermögen. Das Salz $C_6H_9KO_8$ krystallisirt in Büscheln sehr feiner Nadeln, und löst sich wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser; das Hydrazid bildet farblose Blätter, die bei 210° unter Zersetzung schmelzen (FISCHER, a. a. O.).

## D. Die Mannose (Rechts-Mannose, d-Mannose, Isomannitose, Seminose).

### 1. Vorkommen und Entstehung; Darstellung; Formel: Synthese.

Vorkommen und Entstehung. Bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure hatte bereits DAFERT (Z. 34, 574; B. 17, 227) neben d-Fruktose (Lävulose) einen Syrup erhalten, in dem aller Wahrscheinlichkeit nach noch andere Zuckerarten gegenwärtig sein mussten, deren Abscheidung aber unter Anwendung der damals bekannten Hülfsmittel nicht gelang. Erst FISCHER (B. 20, 821) vermochte bestimmt nachzuweisen, dass sich durch Phenylhydrazin zwei Zuckerarten aus den Oxydationsproducten des Mannits isoliren lassen, nämlich Fruktose als Osazon, und ein neuer Zucker $C_6H_{12}O_6$ in Gestalt eines Hydrazones, welches sich auffälliger Weise schon in kaltem Wasser schwer löslich zeigte; der aus dem Hydrazone rein abgeschiedene Zucker wurde Mannose genannt (FISCHER u. HIRSCHBERGER, B. 21, 1805; 22, 365), und erwies sich identisch mit der „Isomannitose", welche TOLLENS und GANS (B. 21, 2150) durch Hydrolyse des Salepschleimes, und mit der „Seminose", welche REISS (B. 22, 609; Z. 39, 729) durch Hydrolyse der Reservecellulose verschiedener Pflanzensamen gewonnen hatten (FISCHER u. HIRSCHBERGER, B. 22, 365 und 1155).

Mannose als solche ist bisher nicht in der Natur angetroffen worden, und auch ihr Vorkommen in Glykosidform ist noch durchaus ungewiss, da die „Mannose-ähnlichen" Zucker aus dem Scammonin der Scammonia-Winde (KROMER, Centr. 93, 311) und aus dem Ipomoeïn des Convolvulus panduratus (KROMER, Centr.

93, 428), nicht in genügender Reinheit dargestellt sind, um aus ihren Eigenschaften bestimmte Schlüsse ziehen zu können. Weit verbreitet sind hiergegen in der Natur die, als Anhydride oder Anhydrid-artigen Condensationsproducte der Mannose zu betrachtenden Mannane, welche in vielfältigen Formen aufzutreten scheinen, und häufig auch, neben dem eigentlichen Mannane, noch analoge Anhydride anderer Zuckerarten (Glykose, Galaktose, Pentosen) enthalten.

In reiner (?) Form dargestellt ist das Mannan der Hefe (HESSENLAND, Z. 42, 671). Um dasselbe zu gewinnen, kocht man Hefe mit etwas Kalkmilch über freier Flamme dreimal je sechs Stunden aus, versetzt das, mit Ammoniumoxalat genau entkalkte und etwas concentrirte Filtrat mit 1 Vol. Alkohol von 96 Proc., trennt die ausgefällte gummiartige Masse sofort von der Mutterlauge, schüttelt wäscht und knetet sie wiederholt mit Alkohol, lässt die gereinigte und erhärtete Substanz, in kleine Stücke zertheilt, acht Tage unter absolutem Alkohol stehen, reibt sie zu Pulver, und saugt dieses trocken ab. Man erhält so 6 bis 7 Proc. des Hefengummis an Mannan. Dieses hat die Formel $C_6H_{10}O_5$, bildet eine weisse amorphe Masse, zeigt in schwach alkalischer Lösung starke Rechtsdrehung, $\alpha_D = + 283,7^0$ bis $+ 287,6^0$, ist in Wasser unter Aufquellen etwas löslich, in starkem Alkohol unlöslich, löst sich leicht in Alkalien, wirkt nicht reducirend, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, und giebt bei der Hydrolyse neben wenig Glykose als Hauptproduct d-Mannose; bei der Oxydation entsteht demgemäss, neben wenig d-Zuckersäure, haúptsächlich d-Mannozuckersäure (s. diese weiter unten). Beim Kochen mit FEHLING'scher Lösung giebt das Mannan, ähnlich wie das Dextran, einen Niederschlag, bestehend aus einer im trockenen Zustande grünen Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2 . CuO + H_2O$; Bleiessig fällt aus der alkalischen Lösung die Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2 . PbO - H_2O$, als zersetzliche, in Wasser lösliche Masse; das Trinitrat $C_6H_7(NO_2)_3O_5$ ist weiss, in Wasser unlöslich, und durch Kali leicht und ohne Zersetzung verseifbar; das Triacetat $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ ist weiss, amorph, erstarrt nicht gallertig unterhalb $100^0$ (wie das Triacetat des Dextrans), und löst sich leicht in Eisessig, Aceton, Chloroform, heissem Alkohol, und Nitrobenzol, nicht aber in Wasser und Aether.

Nach SALKOWSKI (B. 27, 497 und 925) ist es fraglich, ob HESSENLAND's Substanz völlig einheitlich war. Er selbst gewann Hefengummi (etwa 2 Proc.) aus Presshefe, indem er 500 g von

dieser nebst 5 Litern Wasser und 150 g Aetzkali eine halbe Stunde gelinde kochte, absitzen liess, die klare Lösung mit 750 ccm FEHLING'scher Lösung am Wasserbade erhitzte, die hierbei in bläulichweissen Klumpen ausfallende Kupferverbindung des Gummis durch Auskneten und Auskochen mit Wasser reinigte, sie dann mit etwas Salzsäure verrieb und 3 bis 4 Vol. Alkohol von 90 Proc. zusetzte, den abgeschiedenen Gummi in Wasser löste, mit Alkohol fällte, und mit absolutem Alkohol und Aether entwässerte; man löst hierauf nochmals in 25 Thln. Wasser, setzt zur klaren Lösung einige Tropfen Salzsäure, giesst sie in 7 Vol. absoluten Alkohol ein, wäscht den Niederschlag mit Alkohol und Aether, lässt ihn unter Aether erhärten, und verjagt die Reste Aether durch rasches Verreiben in einer Schale. Der reine Gummi bildet ein weisses, feines, nicht hygroskopisches Pulver, hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ (wie der „Pilzschleim", den LÖW und NAEGELI [A. 193, 242] aus Hefe isolirten), löst sich in warmem Wasser leicht zu einer klaren, dünnen, leicht filtrirbaren, sehr klebrigen Flüssigkeit, giebt beim Eindicken eine gelbliche durchscheinende Masse, und zeigt die Drehung $\alpha_D = + 90,1°$. Bei der Hydrolyse, die bei kleinen Mengen in verdünnter Lösung rasch und leicht, bei grossen Mengen langsamer erfolgt, erhält man Mannose; FEHLING'sche Lösung trübt noch eine Lösung des Gummis von 1 : 5000, und fällt noch eine solche von 1 : 1000, unter Abscheidung einer Kupferverbindung, und ähnlich wirkt auch ammoniakalische Kupferlösung, aber nur, wenn sie mit freiem Alkali versetzt ist. Ammoniakalischer Bleiessig fällt eine Bleiverbindung; die mit 1 Vol. starker Salzsäure versetzte einprocentige Lösung des Gummis wird durch fünfprocentige Phosphorwolframsäure nicht gefällt, und unterscheidet sich hierdurch von einer Lösung arabischen Gummis.

Im Rückstande des Hefengummis befindet sich nach SALKOWSKI (B. 27, 3325) die Hefencellulose; ein Theil derselben, die sogenannte Erythrocellulose, die sich mit Jod braunroth färbt, ist bei andauerndem Kochen unter Druck in Wasser löslich, scheint, wie bereits oben erwähnt, mit dem sogenannten Hefenglykogen von ERRERA und LAURENT identisch zu sein, und giebt bei der Hydrolyse d-Glykose; der andere Theil ist in Wasser unlöslich, wird durch Jod nicht gefärbt, bildet feucht eine flockige, klebrige Masse, am Wasserbade getrocknet eine zähe Haut, kann durch Kochen mit fünfprocentiger Schwefelsäure nur schwierig und langsam verzuckert werden, und liefert dabei neben viel

d-Glykose auch viel d-Mannose, ist also wohl nicht einheitlicher Natur.

Mannan, welches durch verdünnte Säuren leicht hydrolysirt wird, z. B. schon durch einstündiges Kochen mit Schwefelsäure von $1^1/_4$ Proc., oder durch ein- bis dreistündiges Kochen bezw. Digeriren mit Salzsäure von 3 Proc., ist enthalten: im Salepschleime (TOLLENS und GANS, B. 21, 2150); ferner in der Reservecellulose oder Hemicellulose der Steinnuss, und der Samen vieler Palmen, Liliaceen, Irideen, Rubiaceen und Loganiaceen (REISS, B. 22, 609; Z. 39, 729; L. J. 18, 707; SCHULZE, B. 22, 1192; 24, 2277; H. 14, 227; BERTRAND, Chz. 16, 1156); endlich im Wurzelgewebe einiger japanischer Aroideen (TSUJI, Centr. 94 b., 1049), sowie in den Samen der Früchte des japanesischen Diospyros Kaki, — während dessen Fruchtsaft ausschliesslich Invertzucker führt (ISHII, Centr. 94 b., 1048). Das Mannan der Steinnuss liefert z. B., nach einstündigem Kochen mit Schwefelsäure von $1^1/_4$ Proc., schon 20 Proc. Mannose vom Gewichte der Späne; ähnlich verhält sich das Mannan der Dattelsamen, das in Wasser aufquillt ohne sich zu lösen, in Alkohol unlöslich ist, dagegen in nicht zu verdünnter Schwefelsäure klar in Lösung geht, und Linksdrehung zeigt (REISS, L. J. 18, 707). Nach SCHULZE (B. 23, 2579), sowie SCHULZE, STEIGER u. MAXWELL (H. 14, 227) ist das Mannan der Dattelkerne, sowie das der Palmkerne und Cocosnüsse, ein Galaktomannan, d. h. die Hydrolyse liefert neben Mannose auch mehr oder weniger Galaktose.

Verschieden von diesem leicht hydrolysirbaren Mannan ist ein zweites, welches ebenfalls einen Bestandtheil der Reserve-Cellulose der Steinnüsse, Kaffeebohnen, Cocos- und Sesamkuchen bildet, und als Mannocellulose anzusprechen ist; diese verhält sich nämlich gegen verdünnte Säuren ausserordentlich resistent, zwar nicht ganz so sehr wie die gewöhnliche oder Glykoso-Cellulose, aber doch weit mehr als z. B. das Araban (SCHULZE, B. 24, 2277; H. 16, 387). Besonders genau sind in dieser Hinsicht die Kaffeebohnen untersucht (SCHULZE, Chz. 17, 1263 und H. 19, 38; EWELL, Am. 14, 473). Zieht man entfettete Kaffeebohnen mit heissem Alkohol von 90 Proc. aus, filtrirt von der, Rohrzucker und ein lösliches Dextrin-artiges Kohlenhydrat enthaltenden Flüssigkeit ab, behandelt den fein zerriebenen Rest mit kaltem, verdünntem Ammoniak, und kocht den Rückstand, der auch 6 bis 7 Proc. Pentosane enthält, mit Schwefelsäure von $1^1/_4$ Proc., so geht Galaktose in Lösung, und es verbleibt ein

weiterer Rückstand, den man erst mit Salzsäure und Kaliumchlorat nach HOFFMEISTER (L. J. 17, 239) behandelt, dann mit heissem, verdünntem Ammoniak auszieht, und schliesslich nach Vorschrift FLECHSIG's (H. 7, 523) mit Schwefelsäure von 75 Proc. verzuckert, wobei man, neben etwas Glykose, viel Mannose erhält. Im Wasser-unlöslichen Theile der Kaffeebohnen sind also Pentosane, Galaktan, und Mannan vorhanden; dieses Mannan ist durch stark verdünnte heisse Mineralsäuren, durch Salpeterschwefelsäure, durch Salzsäure und Kaliumchlorat, sowie durch Kali bei 180°, nur sehr schwierig oder gar nicht angreifbar, löst sich aber in concentrirter Salzsäure-haltiger Chlorzinklösung, sowie in Kupferoxydammoniak, und erweist sich dadurch als der Mannosocellulose zugehörig. Diese lässt sich, nach GILSON (Centr. 93 b., 530; Chz. 17, 1264), von der Glykosocellulose trennen, indem man in Kupferoxydammoniak löst, eine ganz bestimmte Zeit lang Kohlensäure einleitet, wodurch die Glykoso-Cellulose gefällt wird, die Lösung eindunstet, und den Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt; die Mannosecellulose, die GILSON auch als Paramannan bezeichnet, bleibt dann in Gestalt von Sphärokrystallen oder kleinen Kügelchen rein zurück, und ist daran kenntlich, dass sie sich mit Chlorzinkjod nicht (wie Cellulose) blau färbt. Sie ist unlöslich in Wasser und Alkali, leicht löslich in Kupferoxydammoniak, sowie in kalter concentrirter Schwefelsäure, und soll der Formel $C_{12}H_{12}O_{11}$ entsprechen. Nach SCHULZE (H. 19, 38) ist es aber nicht ausgeschlossen, dass Paramannan nicht mit Mannosecellulose identisch, sondern ein Hydrat derselben ist.

Durch Hydrolyse des Holzes, sowie aus der sogenannten Holzsulfitlauge, kann man, neben etwas Glykose, sowie neben Galaktose und Pentosen, ebenfalls grössere Mengen Mannose erhalten (WHEELER u. TOLLENS, B. 22, 1046 u. Z. 39, 863; TOLLENS und JACKSON, Z. 41, 896; LINDSEY und TOLLENS, Z. ang. 1892 154 und B. 23, 2990). Ueber die Art der betreffenden Mannane ist jedoch Näheres noch nicht bekannt; dasselbe gilt für das Mannan des arabischen Gummis, welcher zugleich auch Arabinose, Galaktose, und Glykose lieferte (ULLIK, Centr. 92, 432), für jenes, welches das Dextran begleitet (HESSENLAND, Z. 42, 671), und für jenes des Mutterkornes (VOSWINKEL, B. 24, R. 906 und Centr. 94, 650), dessen Vorkommen übrigens KRUSKAL bestreitet (Centr. 92 b., 371).

Darstellung. Die Gewinnung von Mannose durch Oxydation des Mannits ist ihrer Umständlichkeit, der geringen Aus-

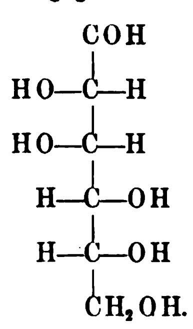
beute, und der schwierigen Reinigung des Zuckers halber, nur mehr von wissenschaftlichem und geschichtlichem Interesse; es sei daher bloss erwähnt, dass aus dem neutralisirten Reactionsgemische durch Phenylhydrazin in der Kälte das Mannosehydrazon abgeschieden wird, aus welchem man, auf dem weiter unten anzugebenden Wege, die Mannose zu regeneriren vermag (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 21, 1805; 22, 365).

Praktisch geht man behufs Darstellung der Mannose am besten von den Steinnussabfällen, als einem billigen und sehr geeigneten Rohmateriale, aus. Man kocht 1 Thl. gesiebter Abfälle mit 2 Thln. Salzsäure von 6 Proc. etwa sechs Stunden am Wasserbade, colirt heiss, presst den Rückstand ab und laugt ihn nochmals aus, neutralisirt die mit Knochenkohle entfärbte Lösung mittelst Natronlauge, versetzt in der Kälte mit überschüssigem, essigsaurem Phenylhydrazin, filtrirt das ausfallende Hydrazon ab, wäscht es mit Wasser, presst es ab, laugt es (falls nöthig) mit heissem Aceton aus, und krystallisirt es aus heissem Wasser um; die Ausbeute beträgt etwa 37 Proc. (FISCHER u. HIRSCHBERGER, B. 22, 3218). Man löst nun in einer Kältemischung je 1 Thl. Hydrazon in 4 Thln. Salzsäure vom spec. Gew. 1,19, filtrirt nach 15 Minuten in der Kälte auf einer Saugpumpe vom salzsauren Phenylhydrazin ab, wiederholt dies, nachdem man nochmals stark geschüttelt hat, neutralisirt die mit 2 Thln. Eiswasser verdünnte Lösung mittelst Bleicarbonat, zerstört den Rest des Phenylhydrazin-Chlorhydrates durch Barytwasser, und extrahirt aus der schwach alkalischen Flüssigkeit das Phenylhydrazin (sowie gefärbte Producte) mit Aether; hierauf leitet man Kohlensäure ein, concentrirt das durch Knochenkohle entfärbte Filtrat im Vacuum auf $^1/_3$ seines Volumens, entfernt Reste Chlorbaryum mittelst Schwefelsäure, deren etwaigen Ueberschuss mittelst Bleicarbonat, lässt das Chlorblei durch Verdunsten der Lösung im Vacuum auskrystallisiren, löst den etwas verdünnten Syrup in 5 Thln. absoluten Alkohols, fällt einen Rest Chlorblei durch Schwefelwasserstoff, und schliesslich die Mannose durch absoluten Aether. Man erhält sie so zunächst als gelblichen Syrup; durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Aether geht dieser jedoch in eine weisse flockige Masse über (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 21, 1805).

Statt die, im salzsauren Extracte der Steinnussabfälle gelöste Mannose in das Hydrazon überzuführen, und dieses auf dem geschilderten Wege wieder zu zerlegen, könnte man sie auch mittelst

Brom und Silberoxyd direct zu Mannonsäure oxydiren, und das krystallisirte Hydrazid, das diese beim Kochen mit essigsaurem Phenylhydrazin liefert, durch Barytwasser spalten; beim Concentriren des gereinigten Filtrates krystallisirt dann unmittelbar das Lakton der d-Mannonsäure, welches sich in saurer Lösung mittelst Natriumamalgam fast quantitativ zu d-Mannose reduciren lässt (FISCHER u. HIRSCHBERGER, B. 22, 2204 u. 3218). Wegen seiner Umständlichkeit ist jedoch dieses Verfahren nicht empfehlenswerth.

Formel. Die Mannose, die sich ihrem ganzen Verhalten nach als der wahre Aldehyd des Mannits erweist (s. weiter unten), hat die Formel $C_6H_{12}O_6$ und die Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.(\overset{*}{C}HOH).COH$. Sie ist also stereoisomer mit dem Traubenzucker, und zwar bezüglich des mit $\overset{*}{C}$ bezeichneten Kohlenstoffatomes obiger Formel, und die Derivate beider Zuckerarten sind daher insoweit identisch, als in ihnen die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatomes aufgehoben erscheint; dies trifft z. B. für die Osazone $CH_2OH(CHOH)_3.C.(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$ zu (FISCHER u. HIRSCHBERGER, B. 22, 365 u. 23, 799; Z. 40, 731). Die Configuration der Mannose wird nach FISCHER (B. 24, 2683) durch folgendes Bild wiedergegeben:




Synthese. Auf synthetischem Wege ist die Mannose von FISCHER gewonnen worden (B. 23, 376; Z. 40, 707); an dieser Stelle sei hierüber nur bemerkt, dass die i-Fruktose, welche bei der Condensation des Methylaldehydes und Glycerinaldehydes entsteht, durch Reduction i-Mannit giebt, dessen Oxydation zur i-Mannonsäure führt; auf verschiedene Weise lässt sich diese in ihre Componenten, die d- und l-Mannonsäure, zerlegen, deren Laktone bei der Reduction die entsprechenden Zuckerarten ergeben, also die erstere d-Mannose, die letztere l-Mannose.

**2. Eigenschaften und Derivate.**

Die, durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether gereinigte d-Mannose bildet, nach FISCHER und HIRSCHBERGER (B. 21, 1805; 22, 365), weisse Flocken, die keine krystallinische Structur erkennen lassen, und bei vorsichtigem Trocknen im Vacuum eine weisse, harte, zerreibliche, hygroskopische, an feuchter Luft sehr zerfliessliche Masse von rein süssem Geschmacke ergeben. Sie löst sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in heissem, absolutem Alkohol, gar nicht in Aether, und zeigt Rechtsdrehung; für Präparate verschiedenen Ursprunges fanden FISCHER und HIRSCHBERGER (a. a. O.; B. 22, 3218 u. 23, 2239) $\alpha_D^{20} = +12{,}89^0$ bis $+13{,}02^0$, $\alpha_D = +12{,}96^0$, und $\alpha_D = +14{,}36^0$, TOLLENS u. JACKSON (Z. 41, 896) $\alpha_D^{10} = +13{,}5^0$. Mannose gährt mit Hefe, insbesondere mit den von FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) geprüften Arten 1 bis 7 und 9 bis 12, und nach CREMER (Biol. 29, 484) auch mit Saccharomyces apiculatus, leicht und regelmässig, obwohl etwas langsamer wie Traubenzucker, liefert aber dieselben Mengen Alkohol und Kohlensäure wie dieser; durch die gewöhnlichen Milchsäurefermente, sowie durch den Links-Milchsäure-Bacillus von TATE (S. 64, 1263) wird sie ebenfalls vergohren. Sie reducirt FEHLING'sche Lösung, jedoch langsamer als d-Glykose, giebt beim Erhitzen Caramel, färbt sich mit heissen Alkalien gelb bis braun, liefert in fünfprocentiger Lösung vier Stunden auf 140° erwärmt viel Humus und etwas Furfurol, und beim Kochen mit Salzsäure von 20 Proc. am Wasserbade, wobei sie sich ebenso resistent wie Traubenzucker erweist, viel Humus und Lävulinsäure.

Durch Natriumamalgam wird sie fast glatt zu d-Mannit reducirt. Die Oxydation der d-Mannose mittelst Bromwasser, oder Salpetersäure, ergiebt d-Mannonsäure $C_6H_{12}O_7$ (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 365, 2204, 3218), welche einbasisch, und daher nicht identisch mit der sogenannten Mannitsäure von GORUP-BESANEZ (A. 118, 257) ist. Die freie Säure bildet einen farblosen Syrup, und ist sehr unbeständig, so dass man langsam schon bei 0°, rascher beim Concentriren, und fast sofort beim Kochen der Lösung, ihr schön krystallisirendes Lakton $C_6H_{10}O_6$ erhält; kocht man dessen wässerige Lösung mit den Carbonaten der Erdalkalien, so entstehen Salze der d-Mannonsäure: $(C_6H_{11}O_7)_2 \cdot Ca + 2H_2O$ bildet mikroskopische Prismen, verliert das Krystallwasser noch nicht bei 108°, und löst sich leicht in heissem

Wasser, nicht in Alkohol; $(C_6H_{11}O_7)_2 . Sr + 3H_2O$ krystallisirt in kleinen, glänzenden, in Weingeist löslichen Prismen; $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ba$ ist amorph. Ein Morphinsalz der d-Mannonsäure krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung; das Strychninsalz ist in heissem, absolutem Alkohol löslich, das Brucinsalz fast unlöslich (FISCHER, B. 23, 376 und Z. 40, 707; B. 23, 394 und 799; Z. 40, 731). Erhitzt man d-Mannonsäure, bezw. die Lösung ihres Laktones, mit Phenylhydrazin, so scheidet sich ihr Hydrazid, $C_{12}H_{18}N_2O_6$, aus; es bildet kleine, farblose, glänzende, schief abgestutzte Prismen, die rasch erhitzt bei 214 bis 216° schmelzen, und sich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol lösen. Lässt man das Hydrazid 30 Minuten mit 30 Thln. einer zehnprocentigen Barythydrat-Lösung sieden, entfernt nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch sieben- bis achtmaliges Ausziehen mit Aether das Phenylhydrazin, kocht auf, fällt genau mit Schwefelsäure, und concentrirt das durch Knochenkohle entfärbte Filtrat, so krystallisirt das Lakton der d-Mannonsäure; auf diese Weise kann man letzteres, wie bereits erwähnt, direct aus der, bei Hydrolyse der Steinnussabfälle gewonnenen Flüssigkeit darstellen.

Das, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigte Lakton $C_6H_{10}O_6$, bildet Sterne langer glänzender Nadeln vom Schmelzp. 149 bis 153°, reagirt neutral, ist in Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol wenig löslich, wird von siedendem Wasser nicht verändert, wirkt nicht reducirend, und zeigt Rechtsdrehung, $\alpha_D^{20} = +53{,}81^0$ für $p = 10$. Die Verbrennungswärme fand FOGH (C. r. 114, 920), bei constantem Volum 3477,8 cal. für 1 g und 619,0 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Druck 618,7 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 290,3 Cal. Erwärmt man das Lakton (oder auch die d-Mannonsäure selbst) mit Chinolin oder Pyridin 40 Minuten auf 140°, so geht es zu etwa 15 Proc. in die stereoisomere d-Glykonsäure über; ebenso liefert aber die letztere, oder ihr Lakton, auch bis 38 Proc. krystallisirtes d-Mannonsäure-Lakton; durch Kochen des letzteren mit überschüssigem Brucin in wässeriger Lösung, entsteht ebenfalls schon etwas d-Glykonsäure (FISCHER, B. 23, 394 und 799; Z. 40, 731).

Durch Reduction des d-Mannonsäure-Laktons mit Natriumamalgam erhält man sehr rasch und in ziemlich glatter Weise (zu etwa 50 Proc.), zunächst d-Mannose, sodann d-Mannit; von letzterem entstehen schon innerhalb einer Stunde bis 40 Proc. und mehr (FISCHER, B. 22, 204 u. 23218). Die Oxydation des Laktones

mit Salpetersäure, gemäss der Vorschrift von KILIANI (B. 20, 341), führt zur d-Mannozuckersäure $C_6H_{10}O_8$, einer Isomeren der d-Zuckersäure aus Traubenzucker (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 3218); dieselbe entsteht auch bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure (EASTERFIELD, Chz. 15, 525), und ebenso bei der Oxydation der Hefe (bezw. des in dieser enthaltenen Mannans), auf welch' letzterem Wege ihr Kalksalz durch Kochen des neutralisirten und filtrirten Oxydationsgemisches mit Calciumcarbonat, und Fällen mit Alkohol, leicht direct dargestellt werden kann. Ebenso lässt sich die Säure auch durch Oxydation von d-Mannose selbst erhalten, und diese kann man in Form der, durch Hydrolyse der Steinnussspäne gewonnenen, mit Bleicarbonat neutralisirten, und zum Syrup verdampften wässerigen Lösung, zur Anwendung bringen. Die freie d-Mannozuckersäure ist unbeständig, färbt sich mit Alkalien gelb, wirkt reducirend, und geht beim Verdunsten ihrer Lösung, unter Abspaltung von zwei Molecülen Wasser, sofort in das krystallisirte Doppel-Lakton $C_6H_6O_6$ über; ihre Salze entstehen beim Kochen einer Lösung des letzteren in viel Wasser (100 Thln.) mit den Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien; ein saures, in Wasser schwer lösliches Kaliumsalz, wie es für die d-Zuckersäure so charakteristisch ist, giebt jedoch die d-Mannozuckersäure nicht. Die Verbindungen $C_6H_8CaO_8$, $C_6H_8SrO_8$ und $C_6H_8BaO_8$ sind krystallinisch, in heissem Wasser schwer, in Alkohol gar nicht lösliche Pulver; $C_6H_8CdO_8$ fällt beim Kochen des Natriumsalzes mit Cadmiumacetat und Essigsäure in farblosen mikroskopischen Tafeln aus, die in heissem Wasser fast unlöslich sind. Ammoniak führt das Doppellakton sofort in das Diamid $C_6H_{12}N_2O_6$ über, dessen farblose rhomboëdrische Krystalle bei 180° sintern, und bei 189° unter Zersetzung schmelzen. Das Monohydrazid der d-Mannozuckersäure, $C_{12}H_{14}N_2O_6$, scheidet sich aus einer Lösung von 1 g Doppellakton, 1 g Phenylhydrazin und 1 g Essigsäure von 80 Proc. in 5 ccm Wasser, schon in der Kälte aus; es bildet farblose Nadeln, die bei 185° sintern, bei 190° unter Zersetzung schmelzen, löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Wasser, und wird durch Alkalien rasch zersetzt. Erhitzt man diese Verbindung, oder auch das Doppellakton selbst, am Wasserbade mit Phenylhydrazin, so scheiden sich glänzende gelbe Plättchen des Doppelhydrazides $C_{18}H_{22}O_6N_4$ aus, die bei 212° unter Zersetzung schmelzen, und in heissem Wasser fast unlöslich sind (FISCHER, B. 24, 539).

Das Doppellakton, welches beim Zerlegen des Kalksalzes mit Oxalsäure und Concentriren der mit etwas Alkohol versetzten Lösung, sowie auch direct bei der Oxydation von Mannose entsteht, krystallisirt in farblosen, langen Nadeln der Formel $C_6H_6O_6 + 2H_2O$ (EASTERFIELD, a. a. O.), die das Wasser beim Trocknen über Schwefelsäure leicht abgeben; es sintert bei 170°, schmilzt unter Zersetzung bei 180 bis 190°, zeigt für $p = 3{,}932$ $\alpha_D^{20} = +201{,}8°$, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem, sowie in heissem Alkohol, reagirt in wässeriger Lösung anfangs neutral, nach 12 Stunden aber stark sauer, und reducirt kräftig heisse FEHLING'sche Lösung (FISCHER, B. 24, 539). Beim Kochen mit Salzsäure oder Bromwasserstoff erhält man viel Dehydroschleimsäure (FISCHER, B. 24, 2140), bei der Reduction mit Natriumamalgam leicht und glatt d-Mannonsäure-Lakton, und zwar nur dieses, und weiterhin d-Mannit (FISCHER, B. 24, 1845).

### 3. Die Verbindungen der Mannose.

Kalium-Mannosat wird aus der alkoholischen Lösung von Mannose und Kali in weissen hygroskopischen Flocken gefällt (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 365).

Blei-Mannosat. Durch Versetzen neutraler wässeriger Mannoselösung mit Bleiessig erhielt REISS (B. 22, 609; Z. 39, 729) $C_6H_{12}O_6.PbO + H_2O$, als weissen Niederschlag, der in kaltem und heissem Wasser schwer löslich war, sich in überschüssigem Bleiessig auflöste, und beim Kochen mit Wasser Zersetzung erlitt. Eine andere Verbindung, die sich in kaltem Wasser schwer, in heissem aber leicht löste, beobachtete FISCHER (B. 22, 1155); sie schied sich auf Bleiessigzusatz, allmählich aus verdünnter, sofort aus concentrirter Mannoselösung aus, und wurde durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure leicht, durch Kohlensäure langsamer zerlegt. Durch Fällung mittelst ammoniakalischem Bleiessig erhält man vermuthlich ein basisches Bleisalz. — Ein Doppelsalz von Mannose und Chlorblei, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist, beobachteten FISCHER u. HIRSCHBERGER (B. 22, 366).

Methyl- und Aethyl-Mannosid, sowie Mannose-Aethylmercaptal gleichen den entsprechenden Glykose-Verbindungen in jeder Hinsicht. Das Methyl-Mannosid lässt sich in krystallisirter Form gewinnen, und wird durch Hefen-Glykase, sowie durch Emulsin nicht zerlegt (FISCHER, B. 27, 3479); das Mercaptal bildet feine Nadeln, die bei 128° sintern und bei 132 bis 134° schmelzen (FISCHER, N. Z. 31, 67; B. 27, 678).

Acetochlor-Mannose. Durch Einwirkung von 5 Thln. Chloracetyl auf 1 Thl. Mannose entsteht aus dieser Zuckerart eine Verbindung, welche jener des Traubenzuckers analog und sehr ähnlich ist; sie löst sich schwierig in Wasser, leicht in Aether, und zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Salzsäure, Essigsäure und Mannose (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 3218).

Mannose-Phloroglucin, entsteht nach COUNCLER (B. 28, 26) gemäss der Gleichung $3\,C_6H_{12}O_6 + 3\,C_6H_6O_3 = C_{36}H_{38}O_{19} + 8\,H_2O$ ganz ebenso wie die analoge Verbindung des Traubenzuckers, und ist ein hellgelbes, amorphes, ziemlich leicht in Weingeist, kaum in absolutem Alkohol lösliches Pulver, das sich bei 200° dunkel färbt, und bei 249° unter Braunfärbung zersetzt.

Mannosoxim. Mit Hydroxylamin verbindet sich die Mannose zu einem Oxime $C_6H_{13}O_6N$, das in farblosen Nadeln krystallisirt, die allmählich erhitzt bei 176 bis 180°, rasch erhitzt bei 184° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser wenig, im heissem leicht löslich, in absolutem Alkohol fast unlöslich, und zeigt Rechtsdrehung, anfänglich etwa $\alpha_D^{20} + = 6{,}2°$, nach sechs Stunden $\alpha_D^{20} = + 3{,}1°$ (REISS, B. 22, 609; FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 1155; JACOBI, B. 24, 699). Durch Einwirkung concentrirter Alkalien kann dieses Oxim in derselben Weise abgebaut werden, wie jenes des Traubenzuckers (WOHL, B. 24, 995).

Mannose-Hydrazon, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, scheidet sich aus mit Phenylhydrazin versetzten Mannoselösungen schon in der Kälte aus, und krystallisirt in farblosen, glänzenden, rhombischen Prismen oder Tafeln, die langsam erhitzt bei 186 bis 188° schmelzen (REISS, a. a. O.; TOLLENS und GANS, B. 21, 2150 und Z. 38, 1148), rasch erhitzt bei 195 bis 200° (FISCHER, B. 20, 821 und 22, 1805; Z. 34, 408). In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leichter löslich (in 80 bis 100 Thln.), und löst sich wenig in Alkohol, Aether, Aceton, und Benzol, dagegen leicht in heissem Weingeist von 60 Proc.; in verdünnter Salzsäure gelöst zeigt es nach FISCHER (B. 23, 385) Linksdrehung (0,1 g in 1 ccm kalter concentrirter Säure gelöst, und sofort mit 5 ccm Wasser verdünnt, im 100 mm-Rohre — 1,2°), wird durch concentrirte Säuren schon in der Kälte zerlegt, und reducirt kräftig heisse FEHLING'sche Lösung.

Mannose-Bromphenylhydrazon, $C_{12}H_{17}BrN_2O_5$, schmilzt nach NAUMANN bei 208°, und ist in kaltem Alkohol und in Aether unlöslich.

Mannose-Diphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 = N_2(C_6H_5)_2$, bildet schöne Krystalle vom Schmelzp. 155°, die schwer löslich und für Mannose sehr charakteristisch sind (STAHEL, A. 258, 242).

Mannose-Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, entsteht bei mehrstündigem Kochen der Mannose oder ihres Hydrazones mit essigsaurem Phenylhydrazin, und ist mit dem d-Glykosazon identisch (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 21, 1805; 23, 385).

Cyanhydrin. Wie die Arabinose, Glykose, u. s. f., verbindet sich auch die d-Mannose mit Blausäure (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 365), doch entstehen hierbei, wie HARTMANN (A. 272, 190; N. Z. 29, 298) zeigte, nicht mehrere Isomere, sondern es bildet sich nur eine einheitliche Verbindung, die als Nitril der Mannosecarbonsäure oder d-Mannoheptonsäure anzusehen ist, bisher aber nicht in Substanz dargestellt werden konnte. Lässt man 50 g Mannose mit 250 ccm Wasser, 18 ccm absoluter Blausäure, und einigen Tropfen Ammoniak, drei bis vier Tage in einer Stöpselflasche, unter öfterem Umschütteln stehen, so scheidet sich ein dicker gelber Brei ab; erwärmt man nun drei bis vier Stunden auf 50°, lässt das Filtrat sieden, bis alle Blausäure ausgetrieben ist, und kocht die verdünnte Lösung mit Barythydrat bis kein Ammoniak mehr entweicht, so fällt das schwer lösliche Baryumsalz der d-Mannoheptonsäure aus. Man löst dieses in viel heissem Wasser, behandelt mit Kohlensäure, und concentrirt das mit Knochenkohle entfärbte Filtrat, aus dem nunmehr das Baryumsalz rein krystallisirt; durch Lösen in heissem Wasser, genaues Zerlegen mit Schwefelsäure und Eindicken des Filtrates, erhält man einen farblosen, sauren Syrup, der rasch zu einem krystallinischen Gemische der Säure und ihres Laktones erstarrt. Statt von der freien Mannose kann man jedoch auch von der sauren, durch Hydrolyse von Steinnussspänen gewonnenen Lösung derselben ausgehen; man neutralisirt die Salzsäure mit Bleicarbonat, zersetzt einen Ueberschuss des letzteren mit Soda, concentrirt das gereinigte Filtrat zum Syrup, nimmt diesen mit heissem Alkohol auf, und verfährt dann weiter wie oben angegeben (FISCHER und PASSMORE, B. 33, 2226).

Die freie d-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$ oder $CH_2OH . (CHOH)_5 . COOH$, erhält man durch Umkrystallisiren aus Wasser laktonfrei, in kleinen, stark sauer schmeckenden, weissen Prismen, die bei 175° unter Gasentwickelung schmelzen; sie löst sich wenig in kaltem Wasser (in 25 Thln. bei 30° C.), etwas in absolutem Alkohol, ist schwach linksdrehend, und geht beim

Schmelzen, beim mehrstündigen Erhitzen auf 130°, beim Stehen über Schwefelsäure, sowie beim Kochen und Abdampfen der wässerigen und alkoholischen Lösung, zum Theile in ihr Lakton über. Ihre Salze entstehen beim längeren Kochen des, in viel Wasser (40 Thln.) gelösten Laktones mit den Carbonaten der Alkalien und Erdkalien: $C_7H_{13}NaO_8$ bildet lange Nadeln, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen, $(C_7H_{13}O_8)_2.Ca$ Warzen feiner, farbloser, in 30 Thln. heissen Wassers löslicher Nadeln, $(C_7H_{13}O_8)_2.Sr$ undeutliche, in Wasser leichter lösliche Krystalle, $(C_7H_{13}O_8).Cd$ schöne Sterne weisser, in 100 Thln. siedenden Wassers löslicher Nadeln, $(C_7H_{13}O_8)_2.Ba$ weisse, in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas lösliche, in Alkohol unlösliche Blättchen. Das Ammoniumsalz, dass bei der Darstellung der Blausäure-Verbindung entsteht, ist nicht isolirt; das Amid fällt als weisses Pulver vom Schmelzp. 182° aus, und löst sich leicht in heissem Wasser, nicht in Alkohol. Das Strychnin- und Brucinsalz sind Verbindungen einheitlicher Natur, und zerfallen beim Kochen mit Alkohol. Ein Hydrazid der d-Mannoheptonsäure, $C_7H_{13}O_7.N_2H_2.C_6H_5$, scheidet sich bei einstündigem Kochen in farblosen kleinen Prismen ab, die bei 223° unter starker Gasentwickelung schmelzen, und sehr wenig löslich sind (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728).

Das **Lakton** der d-Mannoheptonsäure, $C_7H_{12}O_7$, krystallisirt in Büscheln glänzender, sehr feiner Nadeln vom Schmelzp. 148°, und kann nur durch wiederholtes Umkrystallisiren, zuletzt aus absolutem Alkohol, frei von der Säure erhalten werden; es schmeckt süss, reagirt neutral, löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, wenig in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether, und zeigt Linksdrehung, für $c = 10\ \alpha_D^{20} = -74{,}25°$. Die Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor ergiebt normale Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$, die gemässigte Reduction mit Natriumamalgam zunächst d-Mannoheptose, $C_7H_{14}O_7$ (siehe diese), und weiterhin d-Mannoheptit (s. diesen), welcher mit dem in der Natur vorkommenden Perseït identisch ist (FISCHER und HIRSCHBERGER, B. 22, 365; FISCHER, B. 23, 935 und Z. 40, 738; FISCHER und PASSMORE, B. 23, 2226).

Durch Oxydation des Laktones mit Salpetersäure nach KILIANI's Vorschrift, gelangt man zu einer **Pentoxy-Pimelinsäure**, $COOH.(CHOH)_5.COOH$ (HARTMANN, a. a. O). Das Kalksalz derselben ist roh ein braunes, in Wasser fast unlösliches, beim Kochen damit schmelzendes Pulver, rein hingegen bildet es weisse Krystalle der Formel $C_7H_{10}CaO_9 + 4H_2O$, die sich in

heissem Wasser lösen, und ihr Krystallwasser bei 108° abgeben. Durch Zersetzung dieses Kalksalzes mit Oxalsäure erhält man die freie Säure, als gelblichen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Syrup; sie ist linksdrehend, und zwar zeigen 0,5 g wasserhaltiges Kalksalz, in 10 ccm kaltem Wasser und 12 Tropfen concentrirter Salzsäure gelöst, im 200 mm-Rohre — 0,66°, welche Rotation durch Aufkochen nicht verändert wird. Bei längerem Stehen und öfterem Kochen der alkoholischen Lösung der freien Säure entsteht deren Diäthylester, $C_5H_{10}O_5(COO.C_2H_5)_2$, in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 166°, die sich leicht in Wasser, nicht in Aether, wenig in kaltem, und etwas in heissem Alkohol lösen (in 20 Thln.). Ein Diphenylhydrazid, $C_5H_{10}O_5(CO.N_2H_2.C_6H_5)_2$, gewinnt man bei ein- bis zweistündigem Kochen; es krystallisirt in feinen, gelblichen, in Wasser und Alkohol wenig löslichen Blättchen, die rasch erhitzt bei 225° unter Gasentwickelung schmelzen.

### 4. Nachweis und Bestimmung der Mannose.

Besondere Reactionen auf Mannose sind bisher nicht bekannt; zur Erkennung und Abscheidung bedient man sich in der Regel der Eigenschaft des Hydrazones, schon in der Kälte schwer löslich zu sein (Fischer und Hirschberger, B. 21, 1805). Kocht man Gemische mehrerer Zuckerarten, z. B. von Glykose und Mannose, mit Phenylhydrazin, so entstehen gleichzeitig Glykosazon und Mannosehydrazon; löst man diese in Alkohol, verdünnt mit kaltem Wasser, und wäscht den mit Wasser ausgekochten Niederschlag mit Aether aus, so geht das Mannosehydrazon in Lösung, während das Glykosazon rein zurückbleibt (Hessenland, Z. 42. 671); durch directes Auskochen mit absolutem Alkohol gelingt diese Trennung nicht. Nach Fischer ist sie übrigens durchaus unzureichend und mangelhaft.

Mannose kann auch mittelst Kupferlösung bestimmt werden, und zwar entspricht 1 ccm Fehling-Soxhlet'scher Lösung 4,307 mg Mannose.

Fuchsinschweflige Säure wird von Mannose ebenso wenig wieder geröthet, als von Traubenzucker (Fischer und Hirschberger, B. 22, 365).

## E. Die Links-Mannose (l-Mannose).

Die Links-Mannose ist bisher nur in synthetischer Weise erhalten worden, und zwar durch Reduction des Laktones der l-Mannonsäure (s. weiter unten) in schwach saurer Lösung mittelst Natriumamalgam; es geht hierbei rasch zu etwa 50 Proc. in l-Mannose über, die nach drei- bis viermaligem Behandeln der wässerigen Flüssigkeit mit viel siedendem Alkohol, und beim Verdunsten der alkoholischen Lösung, als farbloser Syrup zurückbleibt; sie ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in absolutem Alkohol, ziemlich löslich in Methylalkohol, zeigt Linksdrehung, wirkt reducirend, obwohl langsamer als Traubenzucker, und ist (auch in Gegenwart von Traubenzucker) nach FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) völlig gährungsunfähig. Ihre Formel ist $C_6H_{12}O_6$, ihre Configuration nach FISCHER (B. 24, 2683)

```
       COH
        |
   H—C—OH
        |
   H—C—OH
        |
  HO—C—H
        |
  HO—C—H
        |
       CH₂OH
```

Mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung reducirt, liefert die l-Mannose den l-Mannit, $C_6H_{14}O_6$, welcher aus Wasser in feinen Nadeln, aus heissem Methylalkohol in kugeligen Aggregaten weisser Nädelchen vom Schmelzp. 163 bis 164° krystallisirt, sich leicht in Wasser, ziemlich in heissem Methylalkohol, wenig in absolutem Alkohol löst, süss schmeckt, nicht reducirend wirkt, und (mit Borax versetzt) starke Linksdrehung zeigt (FISCHER, B. 23, 373; Z. 40, 707).

Die l-Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$, entsteht zweifellos bei der Oxydation der l-Mannose, wurde aber von FISCHER (B. 23, 386) zuerst synthetisch erhalten, indem die i-Fruktose, die sich bei der Condensation von Methylaldehyd oder Glycerinaldehyd (siehe weiter unten) bildet, sich zu i-Mannit reduciren, dieser sich zu i-Mannonsäure oxydiren, und letztere endlich sich in d- und l-Mannonsäure spalten lässt (s. weiter unten). Beim Erhitzen

der l-Glykonsäure mit Chinolin oder Pyridin, geht diese ebenfalls zum Theile in die stereoisomere l-Mannonsäure über, doch erreicht die Reaction, da sie auch im umgekehrten Sinne stattfindet, bald ihre Grenze. In grösserer Menge lässt sich jedoch l-Mannonsäure durch Anlagerung von Blausäure an l-Arabinose darstellen, wobei sie neben l-Glykonsäure, jedoch (vermuthlich ihrer bevorzugten Lagerung wegen) in vorherrschendem Grade, entsteht. KILIANI, welcher diese Reaction zuerst ausführte (B. 19, 3029), beschrieb das Product derselben unter dem Namen Arabinosecarbonsäure; später erkannte FISCHER die Identität dieser Säure mit der l-Mannonsäure, und fand die gleichzeitig entstehende stereoisomere l-Glykonsäure in ihren letzten Mutterlaugen auf (FISCHER, B. 23, 264 und 3684; Z. 41, 206). Behufs Darstellung der l-Mannonsäure lässt man eine Mischung von 50 g l-Arabinose, 55 g Wasser, 10 g wasserfreier Blausäure, und einigen Tropfen Ammoniak bei Zimmertemperatur drei bis sechs Tage stehen, wobei sich das Amid der Carbonsäure ausscheidet, während das Ammoniumsalz derselben gelöst bleibt; man zersetzt mit Barythydrat, neutralisirt die Lösung genau mit Schwefelsäure, und concentrirt das Filtrat, wodurch man das Lakton (etwa 20 g) krystallisirt erhält. Die freie Säure selbst, $C_6H_{12}O_7$ oder $CH_2OH.(CHOH)_4.COOH$, ist nur in Lösung bekannt, wirkt nicht reducirend, und geht beim Eindampfen vollständig in das Lakton $C_6H_{10}O_6$ über (KILIANI, B. 19, 3029 und 21, 916; FISCHER, B. 23, 2611). Durch Kochen des letzteren mit Calcium- oder Baryumcarbonat erhielt KILIANI die Salze $(C_6H_{11}O_7)_2.Ca$ und $(C_6H_{11}O_7)_2.Ba$, als amorphe, in concentrirter Lösung gelatinirende Massen. FISCHER stellte jedoch das Kalksalz krystallisirt dar (B. 23, 2627; Z. 40, 1023), indem er die verdünnte wässerige Lösung des Laktones 30 Minuten mit Calciumcarbonat kochte, und nach starkem Eindampfen ihr so viel Alkohol zusetzte, dass heiss eben noch alles gelöst blieb; beim Erkalten scheidet sich ein bald völlig erstarrender Syrup aus, und mittelst einer kleinen Menge des festen Salzes kann man dann die concentrirte wässerige Lösung der Kalkverbindung leicht zum Krystallisiren bringen: das Kalksalz $(C_6H_{11}O_7)_2.Ca + 3H_2O$ bildet kugelige Gruppen kleiner glänzender Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 100° noch nicht abgeben, und in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Das Morphinsalz der l-Mannonsäure ist in Wasser ziemlich löslich, das Strychninsalz in heissem, absolutem Alkohol unlöslich

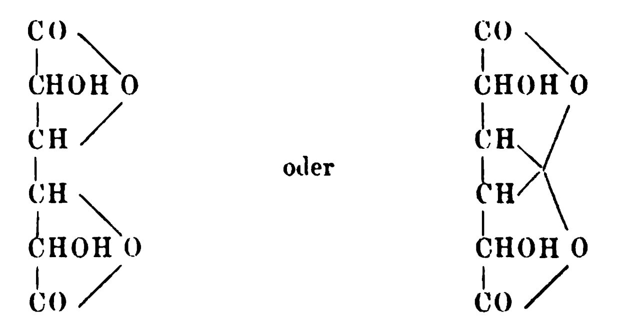
(FISCHER, B. 23, 376). Das Amid $C_6H_{13}NO_6$ krystallisirt in feinen Nadeln, die sich bei 130° gelb färben, bei 160° unter Gasentwickelung schmelzen, und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich löslich, und in absolutem Alkohol und Aether unlöslich; es wirkt nicht reducirend, wird beim Kochen mit Wasser allmählich, beim Kochen mit Alkalien rasch unter Ammoniakentwickelung zersetzt, löst sich in heisser Salzsäure ziemlich leicht auf, und wird durch Platinchlorid gefällt (KILIANI, a. a. O.). Das Hydrazid der l-Mannonsäure $C_6H_{11}O_6.N_2H_2.C_6H_5$, bildet schwer lösliche Krystalle vom Schmelzp. 215° (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728).

Das l-Mannonsäure-Lakton, $C_6H_{10}O_6$, krystallisirt in sehr kleinen, farblosen, glänzenden, rhombischen Prismen oder Nadeln, die bei 145 bis 150° erweichen, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, und zeigt Linksdrehung $\alpha_D = -54{,}8^0$ für $p = 10{,}28$ (KILIANI, B. 19, 3029); die Verbrennungswärme beträgt bei constantem Volum 3465,7 cal. für 1 g, 616,9 Cal. für 1 g-Mol. und die Bildungswärme 293,4 Cal. (FOGH, C. r. 114, 920). Mit Chinolin auf 140° erhitzt, giebt es etwas l-Glykonsäure-Lakton; die Reduction mit Jodwasserstoff führt zum normalen Caprolakton $C_6H_{10}O$ und zur normalen Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ (KILIANI, B. 20, 282), die Reduction mit Natriumamalgam zur l-Mannose und weiterhin zum l-Mannit (FISCHER, B. 23, 373).

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht die, zuerst von KILIANI (B. 20, 339; 21, 1422) unter dem Namen Metazuckersäure beschriebene l-Mannozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$ oder $COOH.(CHOH)_4.COOH$ (FISCHER, B. 24, 539), welche in freiem Zustande sehr unbeständig ist, und sofort unter Abspaltung von zwei Mol. Wasser in ihr Doppellakton $C_6H_6O_6$ übergeht. Beim längeren Kochen der Lösung des letzteren (in 70 Thln. Wasser) mit den Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien entstehen die Salze der l-Mannozuckersäure, die, mit Salzsäure genau zerlegt, das Doppellakton regeneriren: $C_6H_8CaO_8 + H_2O$ bildet mikroskopische Kügelchen, $C_6H_8Na_2O_8$ und $C_6H_8K_2O_8$ sind amorph, und letzteres giebt, mit Essigsäure behandelt, kein krystallisirtes schwer lösliches saures Kaliumsalz, wie etwa die d-Zuckersäure (KILIANI, B. 20, 339; 21, 1422). Das Diamid, $C_6H_{12}O_6N_2$, krystallisirt in weissen, mikroskopischen, monoklinen Prismen, die bei 190° unter Zersetzung schmelzen, und mit 2 Mol. Kali behandelt, glatt das neutrale Kaliumsalz $C_6H_8K_2O_8$ ergeben. Das Monophenylhydrazid, $C_{12}H_{14}O_6N_2 + {}^1/_2H_2O$, entsteht schon in der Kälte, krystallisirt

in Nadeln vom Schmelzp. 192°, und löst sich in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heissem leicht; das Doppelhydrazid, $C_{18}H_{22}O_6N_4$, scheidet sich bei 15 Minuten langem Kochen in gelbweissen Blättern vom Schmelp. 213° ab, ist in heissem Wasser und Alkohol wenig löslich, löst sich farblos in concentrirter Schwefelsäure, und zeigt auf Zusatz von Eisenchlorid die Reaction BÜLOW's (A. 236, 195), d. i. roth- bis blauviolette Färbung (KILIANI, B, 2710).

Das Doppellakton, $C_6H_6O_6 + 2\,H_2O$, krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die wasserhaltig bei 68°, wasserfrei bei 180° schmelzen, löst sich in 18 Thln. kaltem Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether, und bildet leicht stark übersättigte Lösungen, die auf Einwurf eines Krystallsplitters rasch erstarren; es reagirt neutral, ist stark linksdrehend (etwa $\alpha_D = -200°$), wirkt stark reducirend, wird durch Erhitzen mit Wasser in kein isomeres Lakton übergeführt, giebt bei der Reduction mit Jodwasserstoff eine Säure vom Schmelzp. 200° und weiterhin normale Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$, und bei der Reduction mit Natriumamalgam l-Mannonsäure-Lakton und weiterhin l-Mannit (KILIANI, B. 20, 339, 2710 und 21, 1422; FISCHER, B. 23, 373 und Z. 40, 707). Durch Erhitzen des Doppellaktones mit Essigsäureanhydrid und etwas concentrirter Schwefelsäure erhält man das Doppellakton der Diacetyl-l-Mannozuckersäure, $C_6H_4(C_2H_3O_2)O_6$, in monoklinen Prismen vom Schmelzp. 155°, die sich in heissem Eisessig leicht lösen (KILIANI, B. 22, 524). Seinem ganzen Verhalten nach kommt dem l-Mannozuckersäure-Doppellaktone die Constitution




zu; durch freies Alkali scheint es jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine reducirende, Aldehyd-artige Form

```
CO ─┐
|    \
CHOH  O
|    /
CO  /
|  /
CH ┘
|
CHOH
|
CHO
```

umgelagert zu werden (KILIANI, B. 20, 339 und 2710).

l-Mannose-Hydrazon, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, scheidet sich auf Zusatz von Phenylhydrazin schon in der Kälte aus; es bildet farblose Krystalle, die rasch erhitzt bei 195° unter Gasentwickelung schmelzen, löst sich in 40 Thln. siedenden Wassers, und ist in salzsaurer Lösung rechtsdrehend (FISCHER, a. a. O.); unter den beim d-Mannose-Hydrazon angegebenen Bedingungen findet man im 100 mm-Rohre + 1,2° (FISCHER, B. 23, 385).

Das l-Mannosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, entsteht bei 20 Minuten langem Kochen am Wasserbade, und ist mit dem l-Glykosazon identisch.

Cyanhydrin. Durch Anlagerung von Blausäure an l-Mannose gelangt man zur l-Mannosecarbonsäure oder l-Mannoheptonsäure $C_7H_{14}O_8$, welche in freiem Zustande unbeständig ist, jedoch krystallisirte Salze, z. B. das in heissem Wasser schwer, in Alkohol gar nicht lösliche Baryumsalz $(C_7H_{13}O_8)_2 . Ba$, und ein krystallisirtes, bei 220° unter Zersetzung schmelzendes Hydrazid, $C_7H_{13}O_7 . N_2H_2 . C_6H_5$, giebt. Beim Eindampfen ihrer Lösung geht die Säure in das Lakton $C_7H_{12}O_7$ über; dieses bildet Krystalle vom Schmelzp. 153 bis 155°, löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether, zeigt Rechtsdrehung $\alpha^{20}_{D} = + 75{,}15°$, und liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam l-Mannoheptose (s. diese) und weiterhin l-Mannoheptit oder l-Perseït (SMITH, A. 272, 182).

## F. Die inactive Mannose (i-Mannose).

Die i-Mannose ist von FISCHER (B. 23, 381; Z. 40, 707) zuerst durch Reduction des Laktones der i-Mannonsäure (s. weiter unten) erhalten worden, und bildet einen farblosen, leicht in Wasser, wenig in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Methyl-

alkohol löslichen Syrup, der kein Drehungsvermögen zeigt, stark reducirend wirkt, obwohl langsamer wie Traubenzucker, und mit Hefe nur zur Hälfte vergährt, indem die l-Mannose unverändert zurückbleibt. Bei der Reduction liefert die i-Mannose den i-Mannit (früher $\alpha$-Acrit genannt), $C_6H_{14}O_6$; er krystallisirt in harten Platten vom Schmelzp. 170°, löst sich leicht in heissem Wasser und heissem Eisessig, wenig in Alkohol, liefert eine krystallisirte Tribenzalverbindung vom Schmelzp. 190 bis 192° (FISCHER, B. 27, 1530), und ergiebt bei der Oxydation mit Salpetersäure wieder i-Mannose. Jedenfalls kann man letztere auch durch Mischen gleicher Theile d- und l-Mannose gewinnen.

Die i-Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$, entsteht bei der Oxydation der i-Mannose mit Brom und Silberoxyd, durch Umlagerung der stereoisomeren i-Glykonsäure beim Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin (welche Reaction, da sie auch im umgekehrten Sinne verläuft, unvollständig bleibt), und beim Vermischen gleicher Theile d- und l-Mannonsäure, bezw. deren Laktone (FISCHER, B. 23, 376. 381 und 2617; Z. 40, 707 und 994). Die freie i-Mannonsäure ist unbeständig, und geht beim Abdampfen der Lösung in ihr Lakton über; ihr Kalksalz $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca$, krystallisirt schon aus ziemlich verdünnter, wässeriger Lösung in feinen, Krystallwasser-freien Nadeln, löst sich in 60 bis 70 Thln. siedenden Wassers, und lässt auf Zusatz überschüssigen Kalkhydrates, beim Aufkochen ein basisches Kalksalz fallen; ihr Hydrazid $C_{12}H_{18}N_2O_6$ krystallisirt in farblosen Würfeln, schmilzt rasch erhitzt bei 230° unter Gasentwickelung, und löst sich nur wenig in heissem Wasser und Alkohol. Das Strychninsalz der i-Mannonsäure scheidet schon beim Erwärmen mit Alkohol rasch das l-mannonsaure Strychnin ab, aus welchem man durch Zerlegung mittelst Barytwasser. oder Barythydrat und Ammoniak, die l-Mannonsäure leicht gewinnen kann; um die Zerlegung der i-Mannonsäure in grösserem Maassstabe auszuführen, wäscht und verreibt man ihr reines Strychninsalz sorgfältig mit Alkohol, kocht dann eine Stunde mit 100 Thln. absolutem Alkohol, filtrirt heiss, und behandelt den Rückstand nochmals ebenso. Das l-mannonsaure Salz bleibt dann unlöslich zurück; das d-mannonsaure gewinnt man aus der Lösung, indem man sie mit Wasser aufnimmt, 30 Minuten mit 3 Thln. Morphin kocht, und das Filtrat concentrirt, worauf das Morphinsalz der d-Mannonsäure krystallisirt.

Das Lakton der i-Mannonsäure erhält man beim Verdunsten ihrer Lösung, sowie beim Vermischen gleicher Theile

d- und l-Mannonsäurelakton; das i-Lakton krystallisirt in Sternen glänzender Prismen, die bei 149° sintern, bei 155° schmelzen, ist in heissem Wasser leicht, in heissem Alkohol schwer löslich, schmeckt süss, reagirt neutral, wirkt nicht reducirend, und zeigt, wie alle Derivate der i-Mannose, keine Rotation. Durch Penicillium glaucum wird es theilweise vergohren, wobei das l-Lakton zurückbleibt, doch ist vollständige Vergährung nicht zu erzielen.

Die Reduction des i-Laktons führt zur i-Mannose, die Oxydation jedenfalls zur i-Mannozuckersäure, deren Lakton indess FISCHER (B. 24, 539) direct durch Vermischen gleicher Theile des d- und l-Mannozuckersäurelaktons darstellte. Die freie Säure ist unbeständig; ihr Diamid, $C_6H_{12}O_6N_2$, bildet schöne Tafeln, die bei 170° erweichen, bei 182 bis 185° unter Zersetzung schmelzen, ihr Monohydrazid farblose, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösliche Krystalle vom Schmelzp. 190 bis 195°, ihr Doppelhydrazid $C_6H_8O_6(N_2H_2.C_6H_5)_2$ feine, in Wasser fast unlösliche, rasch erhitzt bei 220 bis 225° schmelzende Plättchen. Das Lakton der i-Mannozuckersäure krystallisirt in langen Prismen, schmilzt bei 190° unter Zersetzung, und löst sich leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol.

Das i-Mannose-Hydrazon, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, scheidet sich bereits in der Kälte ab und schmilzt rasch erhitzt bei 195° unter starker Gasentwickelung.

Das i-Mannosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, entsteht bei mehrstündigem Kochen, jedoch in relativ geringer Menge; es ist mit dem i-Glykosazon identisch (FISCHER, B. 23, 381).

Cyanhydrin. Durch Anlagerung von Blausäure an i-Mannose erhält man die i-Mannosecarbonsäure oder i-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$, deren Kalksalz $(C_7H_{13}O_8)_2.Ca + H_2O$ in quadratischen Prismen, und deren Hydrazid $C_{13}H_{20}N_2O_7$ in glänzenden mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 225° krystallisirt. Das i-Lakton stellte SMITH (A. 272, 182) durch Vermischen gleicher Theile der Laktone der d- und l-Mannoheptonsäure dar; es bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 85°, schmeckt rein süss, und ergiebt bei der Reduction mit Natriumamalgam i-Mannoheptose (s. diese) und weiterhin i-Mannoheptit oder i-Perseït.

## G. Die Rechts-Gulose (d-Gulose).

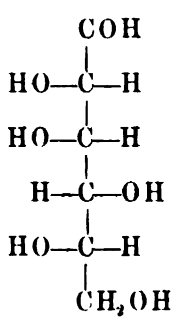
Die d-Gulose ist bisher nur durch Reduction des Laktones der d-Gulonsäure erhalten worden, welche selbst wieder durch

Reduction der Glykuronsäure (THIERFELDER, H. 15, 71), oder durch Reduction der d-Zuckersäure entsteht (FISCHER und PILOTY, B. 24, 521); folgende Formeln geben ein Bild der betreffenden Beziehungen:

$CH_2OH.(CHOH)_4.COH$ ..... d-Glykose
$CH_2OH.(CHOH)_4.COOH$ . . . d-Glykonsäure
$COOH.(CHOH)_4.COOH$ . . . d-Zuckersäure
$COOH.(CHOH)_4.COH$ . . . . Glykuronsäure
$COOH.(CHOH)_4.CH_2OH$ . . . d-Gulonsäure
$COH.(CHOH)_4.CH_2OH$ . . . . d-Gulose.

Die d-Gulose ist ein farbloser, in Wasser leicht löslicher Syrup, löst sich nur wenig in Alkohol, ist nach FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) gährungsunfähig, giebt bei der Reduction gewöhnlichen d-Sorbit, und liefert bei der Oxydation d-Zuckersäure; vergleicht man die obigen Formeln für d-Glykose und d-Gulose, oder d-Glykonsäure und d-Gulonsäure, so ist ohne Weiteres ersichtlich, dass durch Oxydation bezw. Reduction beider Endgruppen zu COOH bezw. $CH_2OH$, die Asymmetrie der Stereoisomeren verschwindet, folglich das nämliche Endproduct, d-Zuckersäure bezw. d-Sorbit, erhalten werden muss.

Die Configuration der d-Gulose entspricht nach FISCHER (B. 24, 2683) dem Bilde




Die d-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$, gewannen THIERFELDER durch Reduction des glykuronsauren Natriums in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam, FISCHER und PILOTY durch weitgehende Reduction des d-Zuckersäurelaktones. Eine gut gekühlte Lösung von 20 g desselben in 150 g Wasser wird zunächst in (durch Schwefelsäure) schwach saurem Zustande dreimal mit je 100 g Natriumamalgam von $2^1/_2$ Proc, und dann in schwach alkalischem mit noch 400 g Amalgam behandelt, bis sie Kupferlösung nicht

mehr reducirt; das mit Schwefelsäure neutralisirte Filtrat concentrirt man bis zur beginnenden Krystallisation, versetzt mit 10 g concentrirter Schwefelsäure, giesst in 8 Vol. heissen absoluten Alkohols ein, dampft das Filtrat auf $^1/_{10}$ seines Volumens ein, verdünnt mit Wasser, kocht den Alkohol weg, übersättigt mit Barythydrat, behandelt mit Kohlensäure, fällt aus dem zum Syrup eingedickten Filtrate den Baryt genau mit Schwefelsäure, und lässt das Filtrat verdunsten. Da die freie Säure ausserordentlich unbeständig ist, so scheidet sich sofort ihr Lakton aus (13 bis 15 g); eine gleichzeitige Bildung von d-Glykonsäure findet nicht statt. Die d-Gulonsäure, die jedenfalls auch durch Oxydation der d-Gulose entsteht, scheint optisch inactiv zu sein (?), und liefert mit Kali, Kalk, Baryt, und Blei, amorphe Salze; $(C_6H_{11}O_7)_2.Ca$ ist eine weisse, in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Masse, und zeigt Linksdrehung $\alpha_D = -14{,}45^0$; das Hydrazid entsteht bei einstündigem Kochen, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 147 bis 149°, und ist in heissem Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, wodurch es sich von den isomeren Hydraziden der Glykon- und Mannonsäuren scharf unterscheidet. Durch Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin geht die d-Gulonsäure theilweise in die stereoisomere d-Idonsäure über (s. bei d-Idose), und diese Reaction ist auch umkehrbar (Fischer, B. 27, 3203).

Das d-Gulonsäure-Lakton, $C_6H_{10}O_6$, krystallisirt in kleinen, farblosen, harten, nach Linck (H. 15, 73) und Haushofer (B. 25, 1027) rhombisch-hemiëdrischen Prismen oder Tafeln, die bei 178 bis 180° schmelzen, löst sich leicht in Wasser, etwas in Alkohol-Aether, wenig in kaltem, besser in heissem Alkohol, und zeigt Rechtsdrehung, nach Thierfelder $\alpha_D = +56{,}1^0$, nach Fischer und Piloty $\alpha_D^{20} = +55{,}1^0$; Birotation wurde nicht beobachtet. Das Lakton schmeckt schwach süss, reagirt neutral, wirkt nicht reducirend, obwohl es Kupferoxyd auf Alkalizusatz in Lösung hält, wird durch Silbernitrat nicht gefällt, liefert aber, mit Barytwasser oder ammoniakalischem Bleiessig in concentrirter Lösung versetzt, die betreffenden Salze der d-Gulonsäure. Bei der Reduction entsteht d-Gulose und weiterhin d-Sorbit, bei der Oxydation zunächst wohl Glykuronsäure und sodann d-Zuckersäure.

Das d-Gulosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, erhält man durch Kochen mit Phenylhydrazin; es ist ganz verschieden vom d-Glykosazon, erweist sich dagegen nach Fischer (B. 27, 3204) als identisch mit dem Osazon der d-Idose (s. diese).

## H. Die Links-Gulose (l-Gulose).

Die l-Gulose, $C_6H_{12}O_6$, wurde von FISCHER (B. 23, 2628; Z. 40, 1025) auf synthetischem Wege, durch Reduction des Laktones der l-Gulonsäure (s. diese) mit Natriumamalgam erhalten, und zwar als süsser, schwach rechtsdrehender, nach FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) völlig gährungsunfähiger Syrup; ihre Configuration ist nach FISCHER (B. 24, 2683):

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Die Oxydation ergiebt l-Gulonsäure und weiterhin l-Zuckersäure die Reduction l-Sorbit, welcher in jeder Hinsicht das Gegenstück des gewöhnlichen, in der Natur vorkommenden d-Sorbits ist. Der l-Sorbit scheidet sich aus heissem Alkohol in Form einer Gallerte aus, die im Vacuum zu einem weissen Pulver vom Schmelzp. 70 bis 75° eintrocknet; aus Alkohol von 90 Proc. krystallisirt er, jedoch schwieriger als d-Sorbit, in Warzen feiner, bei 75° schmelzender Nadeln der Formel $C_6H_{14}O_6 + {}^1/_2 H_2O$; in Borax-haltiger Lösung zeigt er Linksdrehung, etwa $\alpha_D^{20} = -1,4^{\circ}$ (d-Sorbit zeigt $+1,4^{\circ}$), auch liefert er ein undeutlich krystallisirtes Benzacetal (FISCHER und STAHEL, B. 24, 2144).

Die l-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$, entsteht bei der Oxydation der l-Gulose und bei der Reduction des Laktones der l-Zuckersäure, hauptsächlich aber (neben l-Idonsäure), bei der Anlagerung von Blausäure an Xylose. Man lässt eine gut gekühlte Lösung von 100 g Xylose in 200 g Wasser, nebst 1 Mol. Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak drei bis vier Tage stehen, kocht sie dann mit einer Lösung von 200 g krystallisirtem Barythydrat in 1200 g Wasser, zerlegt das schwer lösliche basische Baryumsalz genau mit Schwefelsäure, und concentrirt das Filtrat (FISCHER, B. 23, 2628; FISCHER und STAHEL, B. 24, 528); da die freie Säure höchst unbeständig ist, so erhält man sogleich das Lakton, und zwar beträgt die Ausbeute

etwa 60 Proc. Durch Kochen der Lösung desselben mit Basen entstehen die Salze der l-Gulonsäure: das sehr charakteristische basische Baryumsalz $C_6H_{11}O_7 . BaOH$ bildet feine, wenig in kaltem, besser in heissem Wasser lösliche Krystalle, die sich meist zu kugeligen Aggregaten vereinigen; das neutrale Salz $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ba$ ist amorph und in Wasser leicht löslich; $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca + 3^1/_2 H_2O$ krystallisirt in Aggregaten feiner Nadeln, verliert das Krystallwasser bei 105°, und löst sich in 17 Thln. Wasser von 18° C.; das Hydrazid $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$ scheidet sich bei einstündigem Kochen in weissen Krystallen aus, die bei 147 bis 149° schmelzen und sich bei 195° zersetzen, ist in Wasser viel löslicher als die Hydrazide der Glykon- und Mannonsäuren, löst sich auch in heissem absolutem Alkohol, und zeigt in neunprocentiger Lösung bei 20° C. im 100 mm-Rohre + 1° Drehung (Fischer und Curtiss, B. 25, 1025). Durch Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin geht die l-Gulonsäure theilweise in die stereoisomere l-Idonsäure über (s. bei l-Idose), und diese Reaction ist auch umkehrbar (Fischer, B. 27, 3194 und 3203).

Das Lakton, $C_6H_{10}O_6$, krystallisirt in prachtvollen, klaren, rhombisch-hemiëdrischen Krystallen, die nach Haushofer (B. 24, 530; 25, 1027) dieselben Formen, aber die entgegengesetzte Hemiëdrie zeigen, wie das isomere Lakton der d-Gulonsäure; sie sintern bei 179°, schmelzen bei 181°, lösen sich in kaltem Wasser und heissem, absolutem Alkohol wenig, in heissem Wasser leicht, und zeigen Linksdrehung, $\alpha_D^{20} = -55{,}4°$ für $p = 10$. Die Verbrennungswärme fand Fogh (C. r. 114, 921) bei constantem Volum 3456,8 cal. für 1 g und 615,3 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Druck 615,0 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 294,0 Cal. Das Lakton schmeckt schwach süss, und reagirt neutral, doch wird die Lösung beim Stehen sauer; die Reduction ergiebt l-Gulose und weiterhin l-Sorbit, die Oxydation l-Zuckersäure.

l-Gulose-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5 . N_2H_2 . C_6H_5$, scheidet sich schon in der Kälte in feinen weissen Nadeln vom Schmelzp. 143° ab, und ist in kaltem Wasser und absolutem Alkohol schwer, in heissem, absolutem Alkohol ziemlich, und in heissem Wasser leicht löslich.

l-Gulosazon, $C_6H_{10}O_4(N_2H . C_6H_5)_2$, fällt bei einstündigem Kochen aus, krystallisirt aus viel heissem Wasser in gelben Flocken vom Schmelzp. 156°, und ist in Weingeist und in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich, wodurch es sich von den Osazonen aller natürlich vorkommenden Hexosen scharf unter-

scheidet. Es ist nach FISCHER (B. 27, 3204) identisch mit dem Osazon der l-Idose (s. diese).

## I. Die inactive Gulose (i-Gulose).

Die i-Gulose erhielten FISCHER und CURTISS (B. 25, 1025) durch Reduction des Laktones der i-Gulonsäure (s. diese) mittelst Natriumamalgam als farblosen Syrup; es ist jedoch fraglich, ob sie ein blosses Gemenge, oder eine wirkliche racemische Verbindung ihrer Componenten, der d- und l-Gulose, ist.

Die i-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$, wird dargestellt, indem man die Lösung gleicher Theile des d- und l-Gulonsäurelaktones mit Calciumcarbonat kocht, das Filtrat concentrirt, einen kleinen Theil des hierbei ausgeschiedenen Gummis in 3 Thln. Wasser löst, die erwärmte Flüssigkeit mit Alkohol bis zur bleibenden Färbung versetzt, den ausgefällten Gummi andauernd reibt, wodurch er krystallinisch wird, und mit Hülfe der so gereinigten Substanz auch den Rest derselben zur Krystallisation bringt, und drei- bis viermal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das reine Kalksalz, $(C_6H_{11}O_7)_2.Ca$, bildet feine, concentrisch gruppirte Nadeln, enthält 12 Proc. Krystallwasser, die bei 108° entweichen, und löst sich trocken in 62,5 Thln. Wasser von 18° C. Das Hydrazid, $C_6H_{11}O_6.N_2H_2.C_6H_5$, scheidet sich nach einstündigem Kochen, beim Erkalten der Lösung als Brei gelber Nadeln aus, krystallisirt aus heissem Alkohol in Rosetten feiner Nadeln vom Schmelzp. 153 bis 155°, und ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, und ziemlich löslich in heissem Alkohol.

Das i-Lakton, $C_6H_{10}O_6$, krystallisirt aus einer wässerigen Lösung gleicher Theile d- und l-Gulonsäurelakton in Prismen vom Schmelzp. 160°; die Krystalle sind jedoch nur ein mechanisches Gemenge der Componenten, welche sich vermöge der Krystallform leicht aussuchen und trennen lassen, und, zu gleichen Theilen in feinst gepulvertem Zustande gemischt, ebenfalls bei 160° schmelzen. Die Salze der i-Gulonsäure sind aber einheitlicher Natur, und von denen der d- und l-Gulonsäure verschieden.

i-Gulose-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5.N_2H_2.C_6H_5$, scheidet sich schon in der Kälte in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 143° aus, die sich in kaltem Wasser kaum, in heissem Alkohol nur wenig lösen.

i-Gulosazon, $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$, fällt beim längeren Kochen als ein dunkles Oel aus, erstarrt aber rasch, und kry-

stallisirt aus seiner concentrirten Lösung in viel warmem Essigäther in Gestalt kleiner gelber Nadeln vom Schmelzp. 157 bis 159°, die sich in heissem Wasser nur wenig lösen.

i-Gulose-Bromphenylosazon entsteht beim Kochen einer weingeistigen Lösung von i-Gulose mit essigsaurem Bromphenylhydrazin als bald erstarrendes Oel, und krystallisirt aus heissem Essigäther in feinen gelben Nadeln, die rasch erhitzt bei 180 bis 183° unter Zersetzung schmelzen.

## K. Die Rechts-Idose (d-Idose).

Die d-Idose, $C_6H_{12}O_6$, deren nähere Beschreibung zur Zeit noch aussteht, wurde von FISCHER (B. 27, 3203) durch Reduction des Laktones der d-Idonsäure dargestellt, die man durch Erhitzen der isomeren d-Gulonsäure mit Pyridin erhält, wobei theilweise Umlagerung eintritt. Die Constitution der d-Idose ist $CH_2OH.(CHOH)_4.COH$, die Configuration, nach FISCHER (B. 27, 3213),

```
      COH
       |
   H—C—OH
       |
  HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
  HO—C—H
       |
      CH₂OH.
```

Die d-Idonsäure, $C_6H_{12}O_7$, bildet eine Reihe in Wasser löslicher Verbindungen, und ein in Wasser unlösliches Bleisalz; das Blei- und das Kalksalz der d-Idozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, sind ebenfalls in Wasser schwer löslich. Das d-Idosazon ist identisch mit dem d-Gulosazon.

## L. Die Links-Idose (l-Idose).

Die l-Idose, $C_6H_{12}O_6$, die bisher ebenfalls noch nicht näher beschrieben worden ist, gewann FISCHER (B. 27, 3194 u. 3203) aus dem Laktone der l-Idonsäure, die bei der Anlagerung von Blausäure an Xylose neben l-Gulonsäure entsteht, und aus dieser auch durch Umlagerung mittelst Pyridin erhalten werden kann, jedoch nur zu einem gewissen Theile, da die Reaction auch um-

kehrbar ist. Die Configuration der l-Idose giebt FISCHER (B. 27, 3213) durch nachstehendes Bild wieder:

```
      COH
       |
  HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
  HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
      CH₂OH.
```

Bei der Oxydation wird die l-Idose zunächst in l-Idonsäure, $C_6H_{12}O_7$, und weiterhin in l-Idozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, übergeführt; das l-Idosazon ist jedenfalls mit dem Osazone der l-Gulose identisch.

## M. Die inactive Idose (i-Idose).

Von dieser Zuckerart, sowie von der zugehörigen i-Idonsäure und i-Idozuckersäure hat FISCHER bisher nur die Existenz angekündigt (B. 27, 3198); Näheres über dieselbe, sowie über die d- und l-Idose wird voraussichtlich in den „Nachträgen und Ergänzungen" (siehe am Schlusse dieses Buches) mitgetheilt werden können.

## N. Die Galaktose (Rechts-Galaktose, d-Galaktose).

### 1. Vorkommen und Entstehung; Darstellung; Formel.

Vorkommen und Entstehung. Dass Galaktose in der Natur in Substanz vorkomme, ist zwar auf Grund einiger vorliegenden Beobachtungen nicht unwahrscheinlich, jedoch auch noch nicht völlig mit wünschenswerther Sicherheit bewiesen; nach KRETZSCHMER (Chz. 12, 943) ist z. B. Galaktose, neben Milchzucker, im Molken, nach PASSMORE (Centr. 91, 575) neben Glykose und Fruktose im Eucalyptushonig vorhanden. In Glykosid-artiger Bindung findet sich Galaktose im Digitonin, einem Bestandtheile des käuflichen Digitalins, welches durch sechsstündiges Kochen mit verdünnten Säuren, nicht aber unter dem Einflusse des

Emulsins, in Digitogenin, Glykose, und Galaktose zerfällt (KILIANI, B. 23, 1555 und 24, 339; A. ph. 230, 261):

$$\underset{\text{Digitonin}}{C_{27}H_{44}O_{13}} + 2H_2O = \underset{\text{Digitogenin}}{C_{15}H_{24}O_3} + \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galaktose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Sehr wahrscheinlich ist es, dass auch andere Glykoside Galaktose enthalten, z. B., nach TOLLENS, das Hedera-Glykosid VERNET's (Bl. II, 35, 231).

Galaktose entsteht ferner bei der Hydrolyse des Milchzuckers (s. diesen), und wurde hierbei zuerst von BOUCHARDAT, später von PASTEUR, ERDMANN, DUBRUNFAUT, und BERTHELOT, als eigenthümliche Zuckerart erkannt; wie der Milchzucker selbst, so geben auch gewisse Derivate desselben, z. B. Laktobionsäure, Laktoson, Milchzucker-Carbonsäure (s. bei Milchzucker), bei der Hydrolyse Galaktose. Neben anderen Hexosen wird Galaktose auch bei der Hydrolyse einiger zusammengesetzter Zuckerarten gebildet, z. B. bei jener der Raffinose, Stachyose, Lupeose, des Laktosins, u. s. f. (s. diese).

Angesichts des allgemeinen Vorhandenseins von Milchzucker in der Milch der Säugethiere, ist schon von DUBRUNFAUT und BERTHELOT, später von MÜNTZ (C. r. 102, 681) und LIPPMANN (Z. 39, 643), wiederholt darauf hingewiesen worden, dass Galaktose-liefernde Gruppen ein ebenso allgemeiner Bestandtheil der von den Thieren aufgenommenen pflanzlichen Nahrung sein müssten; auf Grund der Beobachtungen von LASSAIGNE (1824) und von GUÉRIN-VARRY (A. 4, 255), wonach viele Pflanzenstoffe, Gummiarten, Gummiharze, Pflanzenschleime, und Pektinkörper, bei der Oxydation Schleimsäure geben, und gestützt auf die charakteristische Beziehung dieses Oxydationsproductes zur Galaktose, hat namentlich BERTHELOT schon 1860 für alle diese Fälle die Anwesenheit Galaktose-liefernder Gruppen, und die Möglichkeit aus diesen Galaktose abzuspalten, als zweifellos hingestellt. Neuere Arbeiten haben BERTHELOT's Schlussfolgerungen im weitesten Maasse bestätigt, und eine ganze Anzahl sog. Galaktane kennen gelehrt, anhydridartiger Körper, deren Hydrolyse theils Galaktose allein, theils Galaktose nebst anderen Zuckerarten und Kohlehydraten ergiebt.

$\alpha$-Galaktan. In den Samen der Luzerne fand MÜNTZ (C. r. 94, 453) bis zu 42 Proc. einer gummiartigen Substanz, die er $\alpha$-Galaktan nannte; sie bildet, lufttrocken, weisse Knollen der Formel $C_6H_{10}O_5$, löst sich in Wasser langsam und unter Auf-

quellen zu einer klaren, klebrigen Flüssigkeit, welche durch starken Alkohol und durch Bleiessig, nicht aber durch Bleizucker gefällt wird, zeigt die Drehung $\alpha_j = +84,6^0$, giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure, wird durch Pankreatin und Ptyalin nicht verändert, durch andauerndes Kochen mit verdünnten Säuren aber in Galaktose übergeführt. Neben Galaktose entsteht noch eine andere Zuckerart, welche sich aber, da sie nicht krystallisirte, der Untersuchung entzog.

$\beta$-Galaktan. Mit diesem Namen, den man, vor Erkennung ihrer wahren Natur, für die Lupeose gebrauchte (s. diese), kann man gegenwärtig zweckmässigerweise das von WINTER (D. Z. 15. 538) in gewissen Producten der Rohrzuckerindustrie aufgefundene neue Galaktan bezeichnen; es ist gelblich, in Wasser langsam löslich, in getrocknetem Zustande jedoch unlöslich, löst sich nicht in Alkohol, giebt bei der Oxydation Schleimsäure, und bei der Hydrolyse Galaktose.

$\gamma$-Galaktan. Diesen Stoff, welchen infolge seines hohen Drehungsvermögens bereits RIETSCHEL (D. Z. 10, 1440), sowie später auch wohl COLLIGNON und BEAUDET (Bl. Ass. 9, 179) bemerkt hatten, isolirte LIPPMANN (B. 20, 1001; Z. 36, 259; 37. 468; 38, 1252) aus den Absüsswässern des Kalkschlammes, der bei der Verarbeitung unreifer Rüben entstand, und reinigte ihn nach den, von SCHEIBLER für das Dextran gegebenen Vorschriften. Das $\gamma$-Galaktan ist ursprünglich in kaltem Wasser, Alkohol, und Zuckerwasser unlöslich, löst sich aber in siedender Kalkmilch, und kann durch Salzsäure wieder gefällt werden; in wasserhaltigem Zustande löst es sich dann in kaltem und heissem Wasser, in wasserfreiem jedoch nur in heissem, während es in kaltem nur langsam aufquillt, in keinem Falle jedoch Neigung zum Gelatiniren zeigt. Wasserfreies $\gamma$-Galaktan hat die Formel $C_6H_{10}O_5$, ist eine weisse, spröde Masse von muschligem Bruche, zeigt für $c = 10$ bei 20° C. $\alpha_D = +238^0$, wirkt nicht reducirend, wird durch Kochen mit überschüssiger Strontianhydrat-Lösung, sowie (aber nur aus concentrirter Lösung) durch Bleiessig gefällt, giebt bei der Oxydation nur Schleimsäure, und bei der Hydrolyse nur Galaktose. Aus 300 Liter Absüssern wurden 30 g $\gamma$-Galaktan erhalten; vielleicht steht dasselbe in näherer Beziehung zu der hochdrehenden Substanz (einem Galakto-Araban?), welche SCHEIBLER (N. Z. 3, 341), sowie TOLLENS (Z. 30, 513; 35, 481) im Rückstande beobachteten, der bei der Extraction von Rüben nach

SCHEIBLER's Alkohol-Methode hinterbleibt, und aus welcher LIPPMANN durch Oxydation Schleimsäure erhielt.

δ-Galaktan. TOLLENS bezeichnet mit diesem Namen die früher Gelose genannte Substanz, welche zuerst PAYEN (C. r. 49, 521) aus dem sogenannten Agar-Agar, dem Gallertstoffe des Chinamooses (Sphärococcus lichenoides), isolirte. Sie hat, nach BAUER (J. pr. II, 30, 283), die Formel $C_6H_{10}O_5$, ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren, und Alkalien, löst sich in heissem angesäuerten Wasser, wobei sie anfangs Linksdrehung, nach längerem Erwärmen aber Rechtsdrehung zeigt, und bildet, noch in 500 Thln. siedendem Wasser gelöst, beim Erkalten eine feste gelatinöse Masse; die Hydrolyse liefert, nach BAUER, Galaktose. Vermuthlich ist δ-Galaktan auch im sogenannten Ceylonmoose (Fucus amylaceus) enthalten, welches nach GREENISH (A. ph. III, 20, 241) dem Chinamoose in jeder Hinsicht gleicht, und bei der Hydrolyse ebenfalls Galaktose ergiebt (KOCH, Russ. Zeitschr. Pharm. 25, 619).

Aehnliche Galaktane, nicht näher erforschter Natur, sind auch enthalten: in der Gallerte des Caragheen-Mooses (HAEDICKE, BAUER und TOLLENS, Z. 37, 24), in den Flechten Cetraria islandica, Cetraria nivalis und Cladonia rhangiferina (NILSON, Centr. 93b., 942), im Gummi der Hefe (SCHÜTZENBERGER, B. 7, 192), im Weingummi (MAUMENÉ, Bl. III, 9, 138), im Melonensamen (FORTI, Centr. 90b., 582), in der Flachsfaser (CROSS und BEVAN, N. 60, 280), im Kiefernholze (SELIWANOFF, Centr. 89, 549), und in der Sulfitcellulose-Lauge (TOLLENS, WELD und LINDSAY, B. 23, 2990).

p-Galaktan, richtiger p-Galakto-Araban, bildet, neben anderen Galaktanen und verwandten Substanzen, einen vorwiegenden Bestandtheil der für die Keimung bestimmten Reservestoffe, die in den verdickten Wandungen der Zellen vieler Cotyledonen, bezw. in den Verdickungsschichten der Endospermzellen zahlreicher Pflanzensamen, abgelagert werden. So z. B. enthalten p-Galakto-Araban: die Samen von gelben und blauen Lupinen, Bohnen, Ackerbohnen, Sojabohnen, Erbsen, Wicken, Kressen, Päonien, und Balsaminen, die Palmkerne, Dattelkerne, Cocosnüsse, Kaffeebohnen, u. s. f. (SCHULZE, B. 22, 1192 und 24, 2277; SCHULZE, STEIGER und MAXWELL, H. 14, 227; BERTRAND, Chz. 16, 1156; MAXWELL, L. V. 36, 15 und Am. 12, 51, 265), ferner die jungen Klee- und Lupinenpflanzen (SCHULZE, B. 24, 2277 und H. 19, 38), sowie die jungen Rothklee- und Luzernepflanzen

(SCHULZE und STEIGER, L. V. 36, 9). Ueber die Mengen, in denen das p-Galakto-Araban auftritt, liegen einige Bestimmungen von SCHULZE (B. 22, 1192; H. 14, 227), sowie von SCHULZE und STEIGER (L. V. 39, 269) vor; neben wechselnden Mengen Rohrzucker und Lupeose enthalten hiernach: Wicke, Erbse, Sojabohne und Ackerbohne 15 bis 21 Proc.; entschälte Samen von Lupinen, Erbsen, Bohnen und Wicken 8,76, 18,66, 6,82, und 7,36 Proc.; ungeschälte Samen gelber Lupinen 11 Proc.; entschälte Samen 8 bis 10 Proc., und Samenschalen 17 Proc. — Behufs Darstellung des p-Galakto-Arabans zieht man die Zellmembranen der Lupinensamen oder Sojabohnen der Reihe nach mit Wasser, Alkohol, Aether und Kalilauge von 0,2 Proc. aus, und erhält es so als weisse bis gelbliche, feste, in Wasser, Alkohol, Aether und Kupferoxydammoniak unlösliche, in heisser Kalilauge von 2 Proc. leicht lösliche, und daraus durch Alkohol in Gestalt einer gelblichen, in Wasser schleimig aufquellenden Kaliverbindung fällbare Masse. Beim Acetyliren entsteht ein amorphes Triacetat, das sich bei 225° ohne zu schmelzen zersetzt, und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist; die Oxydation des p-Galakto-Arabans ergiebt Schleimsäure. Die Einwirkung von Diastase, sowie das Kochen mit Wasser unter Druck verändern dasselbe nicht, hingegen bewirken kalte Salzsäure von 10 Proc. und heisse 10 procentige Weinsäurelösung langsam, heisse verdünnte Mineralsäuren rasch Hydrolyse, als deren Producte sich Galaktose und viel Arabinose erweisen; schon bei einstündigem Erhitzen mit Salzsäure von 1 Proc. entstehen z. B. 35 Proc. Galaktose (SCHULZE und STEIGER, B. 20, 290; STEIGER, H. 14, 237, SCHULZE, H. 16. 386; L. V. 41, 207; B. 24, 2277; Bot. 7, 355).

Galakto-Araban, $C_{11}H_{20}O_{10}$, beobachtete LIPPMANN (B. 23, 3564; Z. 41, 182) als Gummi-ähnliche, bei längerem Liegen unreifer Rüben an einem warmen und trockenen Orte ausgequollene Masse; es ist fast weiss, amorph, hart und spröde, durchscheinend, ohne Geruch und Geschmack, und unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien geht es langsam in Lösung, und kann aus der neutralisirten Flüssigkeit durch Alkohol wieder abgeschieden werden; frisch gefällt giebt es mit Wasser unter Aufquellen eine rechtsdrehende Lösung. Beim Kochen mit Säuren liefert es Furfurol, bei der Oxydation Schleimsäure, und zerfällt bei der Hydrolyse, gemäss der Gleichung

$$C_{11}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5,$$

in Galaktose und Arabinose. — Eine ähnliche Substanz kommt nach MARTINA (Centr. 94, 822) in manchen Sorten arabischen Gummis vor.

Galakto-Xylan, $C_{11}H_{20}O_{10}$, findet sich in Weizen, Gerste und Malz, als gummiartige, wasserlösliche Masse, die einen wesentlichen Bestandtheil der sogenannten Stickstoff-freien Extractstoffe der Cerealien ausmacht, und bei der Hydrolyse, der Gleichung

$$C_{11}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5$$

entsprechend, Galaktose und Xylose liefert (LINTNER und DÜLL, Z. ang. 1891, 538; DÜLL, Chz. 17, 68; MUNSCHE, Centr. 94b., 301). Die Hydrolyse erfolgt jedoch nur langsam, und ausserordentlich viel schwieriger als z. B. die der Stärke (AMTHOR, Centr. 94, 933).

Galakto-Mannan bildet einen Bestandtheil der Hemicellulose und vielleicht auch der Cellulose mancher Pflanzensamen, z. B. der Kaffeebohnen und Cocosnüsse, bedarf aber noch näherer Untersuchung (SCHULZE, B. 23, 2579).

Amyloid. Ein, den beschriebenen Stoffen ähnlicher, jedoch noch zusammengesetzter Körper, scheint das u. A. in den Samen der Kressen, Päonien, und Balsaminen enthaltene, sogenannte pflanzliche Amyloid zu sein, das nicht, wie TRÉCUL (C. r. 47, 687) glaubte, der Glykose und den Cellulosen nahesteht, sondern vielmehr der Galaktose und den Hemicellulosen. Aus den, mit Aether, Weingeist, verdünntem Ammoniak, und kalter Natronlauge von 1 Proc. völlig extrahirten Pflanzensamen, zieht man es durch Erhitzen im Dampftopfe bei drei bis vier Atmosphären aus, und reinigt es durch wiederholtes Fällen mit Alkohol; es bildet dann eine farblose, durchsichtige, höchst voluminöse, in kaltem Wasser unlösliche, in Kupferoxydammoniak lösliche Gallerte, die in heissem Wasser schleimig aufquillt, aus der wässerigen Lösung durch Natrium-, Ammonium- und Magnesium-Sulfat oder -Phosphat gefällt wird, die Drehung $\alpha_D = +93,5^0$ zeigt, und sich mit Jod schön blau färbt, welche (sehr empfindliche) Färbung beim Erhitzen verschwindet, beim Erkalten aber zurückkehrt. Das Amyloid wirkt nicht reducirend, giebt beim Kochen mit Salzsäure Furfurol, bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure und etwas Trioxyglutarsäure, und wird durch Kochen mit Wasser unter Druck, sowie durch die Einwirkung von Diastase nicht verändert; die Hydrolyse mit Schwefelsäure von 2,5 Proc. liefert Galaktose, Glykose und Xylose, dagegen weder Mannose noch

Arabinose, und zwar lässt sich die Galaktose leicht krystallisirt erhalten (WINTERSTEIN, B. 25, 1237 und H. 17, 353; REISS, B 24, 1842 und S. J. 18, 761). Nach SCHULZE (H. 19, 38) bilden Cellulose, Hemicellulosen, schleimgebende Zellbestandtheile, und Amyloid, eine Reihe chemisch verwandter Substanzen, deren einzelne Glieder jedoch jedenfalls noch durch eine Anzahl bisher nicht näher erforschter Zwischenformen verknüpft sein dürften.

Aus arabischem Gummi erhielt bereits GUÉRIN-VARRY (A. 4,255) bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure, und KILIANI (B. 13, 2304; 15, 34), sowie CLAËSSON (B. 14, 1270) zeigten, dass in der That die Hydrolyse der Schleimsäure-liefernden Sorten desselben, Galaktose ergiebt; auch beim Abbau der Arabinsäure aus arabischem Gummi (siehe diese) beobachtete O'SULLIVAN (N. 48, 301) u. A. eine Zuckerart, die SCHEIBLER (N. Z. 13, 84) sogleich als identisch mit Galaktose erkannte, was dann auch O'SULLIVAN bei seiner Untersuchung der Arabinsäure aus Geddagummi (N. 64, 271) bestätigte. Das von REICHARDT (B. 8, 807; Z. 25, 803) aus dem Rübenzellgewebe abgeschiedene Pararabin (siehe dieses) giebt bei der Oxydation ebenfalls Schleimsäure, enthält also zweifellos auch eine Galaktose-liefernde Gruppe. Das Nämliche ist beim Pfirsichgummi der Fall (BAUER, L. N. 35, 33; STONE, B. 23, 2575), und ebenso beim Pflaumengummi (BAUER, L. V. 35, 215); dass alle die hier genannten Gummiarten bei der Hydrolyse auch mehr oder weniger viel Arabinose ergeben, ist schon früher hervorgehoben worden.

Von Gummiharzen ist das der Myrrhe genauer untersucht (KÖHLER, N. Z. 24, 291); es enthält einen weissen, amorphen, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Gummi, welcher die Rotation $\alpha_D = + 29{,}84^0$ zeigt, und bei der Hydrolyse Galaktose, Arabinose, Glykose, und vielleicht auch noch eine andere Zuckerart liefert.

Einige Pflanzenschleime enthalten, soweit das Auftreten von Schleimsäure bei der Oxydation zu urtheilen gestattet, ebenfalls Galaktose-liefernde Gruppen, z. B. der Leinsamen- und der Althäa-Schleim (GUÉRRIN-VARRY, A. ch. II, 49, 264), vielleicht auch der Traganthschleim (GUÉRIN-VARRY, A. ch. II, 51, 522; OGLE, Chz. 13, R. 224), in dem jedoch nach POHL (H. 14, 151) mindestens ein ganz eigenartiger Gummi vorhanden ist, der sich als durch Ammoniumsulfat fällbar erweist.

Auf die, noch sehr mangelhaft bekannte, und bisher nur in ganz unzureichender Weise untersuchte Gruppe der sogenannten

Pektinstoffe, kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, um so mehr als einiges Wichtigere bei Beschreibung der Arabinsäure (siehe diese) seinen Platz finden soll. Erwähnt sei, dass bereits REGNAULT (J. pr. I, 14, 270) bei der Oxydation von Pektinsäure Schleimsäure erhielt, und dass BAUER durch Hydrolyse des Birnenpektins Galaktose in Substanz gewann (L. V. 41, 477). Was die Pektinkörper der Zuckerrübe anbelangt, so beobachtete, nach einer Mittheilung LIPPMANN's, schon SCHEIBLER die Entstehung von Schleimsäure bei der Oxydation des Syrups, aus dem er die Arabinose zuerst in krystallisirter Form abschied (Z. 39, 660). Durch Oxydation der, bei SCHEIBLER's Alkohol-Extraction hinterbleibenden Rübenrückstände, erhielt LIPPMANN bis 11 Proc. Schleimsäure (Z. 39, 643), was sich leicht aus HERZFELD's Wahrnehmung erklärt, dass das Rübenmark, und zwar wahrscheinlich dessen Intercellularsubstanz, regelmässig grössere Mengen Schleimsäure-liefernder Bestandtheile enthält (Z. 39, 651); vermuthlich ist dieses sogenannte Rübenpektin eine Substanz, welche u. A. wechselnde Mengen Galaktose- und Arabinose-liefernder Gruppen, einzeln, oder auch noch unter einander verbunden, in sich schliesst, und daher bei der Hydrolyse Galaktose, Arabinose und vielleicht auch noch andere Stoffe, in gleichfalls wechselnden Mengen ergiebt (HERZFELD, Z. 41, 667; WOHL und VAN NIESSEN, Z. 39, 655 und 924, ULLIK, Ö. 23, 268).

Dass auch der thierische Körper Galaktan-ähnliche Substanzen enthält, ist nicht unwahrscheinlich; die Existenz eines dem Glykogen analogen Galaktogens, welches nach BERT (C. r. 98, 775) und THIERFELDER (Pf. 32, 619) die Quelle für die Galaktose des Milchzuckers sein soll, ist zwar nicht sicher bewiesen, dagegen kommt in der Milch selbst, nach BÉCHAMP (Chz. 15, 1126) ein den Galaktanen sehr ähnlicher Stoff vor, und ferner erkannten THIERFELDER (H. 14, 209), sowie später BROWN und MORRIS (N. 61, 23), die Identität der von THUDICHUM (J. pr. II, 25, 19) entdeckten sogenannten Cerebrose mit der Galaktose. THUDICHUM erhielt die als Cerebrose betrachtete Zuckerart, neben höheren Fettsäuren, bei der Verseifung der im Protagone des Gehirnes, und vielleicht auch in den Spermatozoën, den Eiterkörperchen, und der Milz enthaltenen, sehr zusammengesetzten Stoffe Phrenosin, Psychosin, Sphingosin, Kerasin, Enkephalin, u. s. f., mit verdünnter Schwefelsäure bei 120°. Das Phrenosin ist nach KOSSEL u. FREYTAG (H. 17, 431) vermuthlich identisch mit dem Cerebrin, $C_{70}H_{140}N_2O_{13}$ (?); dasselbe gehört zur Gruppe der Cere-

broside, stickstoffhaltiger aber phosphorfreier Verbindungen, welche durch Zerlegung der phosphorhaltigen Protagone des Nervenmarkes erhalten werden.

Darstellung. Nach RINDELL (N. Z. 4, 163) kocht man 2 kg Milchzucker mit 10 Litern Wasser und 100 g Schwefelsäure durch vier Stunden bei 100°, neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Baryum, filtrirt sie über Knochenkohle, concentrirt sie auf 20° Bé., und versetzt sie, nach dem Erkalten, mit sehr viel absolutem Alkohol; es scheidet sich ein schwerer, brauner Syrup ab, den man beseitigt, und aus der alkoholischen Lösung schiessen nach einigen Wochen blendendweisse Krystalle an, die man aus 95 procentigem Alkohol umkrystallisirt. — Nach SOXHLET (J. pr. II, 21, 269) kocht man 1 kg Milchzucker mit 4 Litern fünfprocentiger Schwefelsäure durch sechs Stunden, neutralisirt genau mit Baryumoxyd, dampft die Lösung ein, reibt einen Theil derselben mit einer kleinen Menge wasserfreier Glykose zusammen, wodurch er binnen zwei bis drei Tagen zu einem trüben Teige erstarrt, und bringt mit diesem die Hauptmenge der Lösung zur Krystallisation. Die Krystalle, die sich nach einiger Zeit bilden, bestehen ausschliesslich aus Galaktose; man rührt dieselben mit 80 procentigem Alkohol auf Rahmconsistenz an, lässt am Koliertuche abtropfen, wobei ein brauner Syrup abfliesst, presst ab, und wiederholt diese Operation so oft, bis die Krystalle weiss sind. Hierauf sättigt man mit ihnen heissen, 70 procentigen Alkohol, und lässt erkalten, wodurch man nach einigen Tagen Krusten von prismatischen Säulen und Tafeln erhält; besser löst man 100 g der Krystalle in 100 bis 200 ccm Wasser, giebt 350 ccm Methylalkohol zu, kocht auf, filtrirt, und lässt unter häufigem Umschütteln erkalten. Nach OST (B. 23, 3006; F. 29, 652) ist es vortheilhafter, 1 Thl. Milchzucker mit 10 Thln. Schwefelsäure von 2 Proc. durch vier Stunden am siedenden Wasserbade zu kochen, und die festen harten Krystallkrusten, die sich aus dem fast wasserhellen Syrupe schon nach ein bis zwei Tagen abscheiden, weiter nach SOXHLET's Vorschrift zu reinigen. — BOURQUELOT (J. ph. VI, 13, 51) empfiehlt, 100 g Milchzucker nebst 9 g Schwefelsäure in einen 600 ccm-Kolben zu bringen, mit Wasser völlig aufzufüllen, unter hermetischem Verschlusse eine Stunde im Chlorcalciumbade auf 105° zu erhitzen, das mit Baryumcarbonat neutralisirte Filtrat einzudicken, die nach einigen Tagen anschiessenden Krystalle wiederholt mit etwas Alkohol von 40 Proc. zu waschen, dann je 250 g derselben mit 180 g

Wasser und 1 Liter Alkohol von 90 Proc. am Rückflusskühler 20 Minuten zu kochen, und das eingedickte Filtrat nochmals krystallisiren zu lassen.

Statt der, von den genannten Autoren, und auch von FUDAKOWSKY (B. 9, 42; 11, 1069) benutzten Schwefelsäure, lässt sich mit Vortheil auch Salzsäure zur Hydrolyse des Milchzuckers anwenden; nach URECH (B. 18, 3048) löst man 17,2 g desselben nebst 1,44 g Salzsäure zu 100 ccm, und erwärmt drei Stunden; nach TOLLENS und KENT (B. 17, 668; Z. 35, 39) kocht man 500 g Milchzucker mit 1500 g Wasser und 90 g Salzsäure vom spec. Gewichte 1,058 durch $4^1/_2$ Stunden am Wasserbade, dickt die Lösung, sobald deren Rechtsdrehung nicht mehr zunimmt, in einer Retorte mit Vorlage im Vacuum ein (oder entfernt die Salzsäure mit Silbercarbonat), versetzt den, mit Knochenkohle gereinigten Syrup mit 1,5 Thln. Alkohol von 85 Proc., und rührt womöglich etwas feste Galaktose ein; die Krystallisation beginnt dann bereits nach einem Tage, und ist innerhalb einer Woche vollendet.

Um aus Gummi Galaktose darzustellen, kocht man 1 Thl. einer hierzu geeigneten, d. h. viel Schleimsäure liefernden Sorte, 18 Stunden lang mit 8 Thln. Schwefelsäure von 2 Proc., verdampft die mit Baryumcarbonat neutralisirte Lösung zum Syrup, fügt 3 Vol. Alkohol von 90 Proc. zu, filtrirt von den ausfallenden organischen Baryumsalzen ab, und lässt das eingedickte Filtrat über Schwefelsäure krystallisiren (KILIANI, a. a. O.; CLAËSSON, a. a. O.). Aus Agar-Agar erhielt KOCH (a. a. O.) Galaktose, indem er 125 g lufttrockener Substanz mit 1500 ccm Wasser nebst 30 g Schwefelsäure 12 Stunden am Wasserbade digerirte, das mit Baryumcarbonat neutralisirte Filtrat im Vacuum zum Syrup einengte, diesen wiederholt rückfliessend mit absolutem Alkohol auskochte, die beim Erkalten der alkoholischen Flüssigkeit anschiessenden Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und sodann aus Alkohol von 90 Proc. völlig reinigte, die Mutterlaugen aber weiter in der nämlichen Weise mit Alkohol behandelte.

Formel. Die Galaktose hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, und enthält 1 Mol. Krystallwasser; die nach RAOULT's Methode bestimmte Moleculargrösse bestätigt die einfache Formel $C_6H_{12}O_6$ (BROWN und MORRIS, N. 59, 296). Ihre Constitution ist

$$CH_2OH.(CHOH)_4.COH,$$

sie ist also der d-Glykose stereoisomer (KILIANI, B. 21, 915). Die Configuration giebt FISCHER (B. 27, 382) durch folgendes Bild wieder:

```
      COH
       |
   H—C—OH
       |
  HO—C—H
       |
  HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
      CH2OH
```

**2. Physikalische Eigenschaften.**

Die Galaktose krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser, aus Alkohol von 98 Proc. und aus Methylalkohol wasserfrei, und bildet in ersterem Falle grosse Prismen oder flache breite Nadeln, im letzteren dünne, zerbrechliche, häufig mikroskopisch feine, sechseckige Tafeln (OST, F. 29, 652); die Krystalle der wasserhaltigen Verbindung scheinen dem rhombischen, die der wasserfreien dem hexagonalen Systeme anzugehören (BOURQUELOT, a. a. O.). Das Hydrat schmilzt bei 118 bis 120°, das bei 100° völlig getrocknete Anhydrid nach MÜNTZ (C. r. 94, 453) bei 161°, nach FISCHER (B. 20, 821) bei 162°, nach BOURQUELOT bei 164°, nach MEYER (B. 17, 685) bei 165°, nach CONRAD und GUTHZEIT (B. 18, 2906) bei 166°, nach THIERFELDER (H. 14, 209) sowie nach LIPPMANN (B. 20, 1004) bei 168°, und nach OST bei 170°. In Wasser, besonders in heissem, ist die Galaktose leicht löslich; die heiss gesättigte Lösung, die rein süss schmeckt, jedoch weit weniger als Rohrzuckerlösung, erstarrt beim Erkalten zu einem Brei feiner sechseckiger Krystalle. In Weingeist ist Galaktose ziemlich löslich, weniger in Alkohol von 85 Proc (bei 20° in 167 Thln.), sowie in Methylalkohol, und fast gar nicht in absolutem Alkohol und Aether.

Das specifische Gewicht einer zehnprocentigen Lösung beträgt bei 18°, nach SCHEIBLER (N. Z. 13, 85) 1,0385, bei 20°, nach LIPPMANN (B. 17, 2238) 1,0379; ferner liegen folgende Bestimmungen vor:

| g Galaktose | g Galaktose + Wasser | Spec. Gewicht |
|---|---|---|
| 1,2845 | 62,3495 | 1,00800 |
| 2,3702 | 48,4282 | 1,01964 |
| 4,8989 | 49,4040 | 1,04019 |
| 9,6914 | 51,2465 | 1,07899 |
| 9,7367 | 51,2847 | 1,07979 |
| 19,4263 | 54,9350 | 1,15664 |

Die Verbrennungswärme der Galaktose, $C_6H_{12}O_6$, beträgt nach STOHMANN (Z. Ph. 10, 410) bei constantem Volum 3721,5 cal. für 1 g und 669,9 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Druck 669,9 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 308,1 Cal. Früher fanden für die betreffenden Zahlen: STOHMANN (J. pr. II, 31, 273) 3659 cal., 658,6 Cal., 319,4 Cal., BERTHELOT und VIEILLE (C. r. 102, 1284) 679 Cal. und 298,1 Cal.; die älteren Angaben von RECHENBERG (J. pr. II, 22, 1) sind ungenau.

Die Galaktose ist rechtsdrehend und zeigt, wie schon PASTEUR (C. r. 42, 349) wahrnahm, Birotation; an Präparaten verschiedener Herkunft fanden für den constanten Werth $\alpha_j$: DUBRUNFAUT (C. r. 42, 231) + 83,3°, PASTEUR für $c = 0,02$ + 83,22°, SCHEIBLER (N. Z. 13, 85) für $c = 10$ + 91,9°, LIPPMANN (B. 20, 1004) für $c = 10$ + 92,0°. Für $\alpha_D$ liegen, an wässerigen Lösungen, u. a. folgende Bestimmungen vor:

| *c* | *t* | $\alpha_D$ | |
|---|---|---|---|
| 4,0 | 16° | + 80,60 | (LIPPMANN, B. 23, 3565.) |
| 8,0 | — | + 82,90 | (BOUCHARDAT, A. ch. VI, 27, 84.) |
| 10 | — | + 79,30 | (CONRAD und GUTHZEIT, B. 18, 2906.) |
| 10 | — | + 80,80 | (MÜNTZ, A. ch. V, 26, 121.) |
| 10 | — | + 81,20 | (SCHEIBLER, N. Z. 13, 85.) |
| 10 | 15° | + 81,27 | (RINDELL, N. Z. 4, 163.) |
| 10 | — | + 81,40 | (KOCH, Russ. Zeitschr. Pharm. 25, 619.) |
| 10 | — | + 81,50 | (LIPPMANN, B. 20, 1004.) |
| 10 | 15° | + 81,53 | (MEISSL, J. pr. II, 22, 100.) |
| 10 | — | + 82,09 | (STONE, Am. 12, 435.) |
| 10,18 | 20,5° | + 80,71 | (TOLLENS und STONE, B. 21, 1573.) |
| 10,4 | 20° | + 81,43 | (TOLLENS und KENT, Z. 35, 39.) |
| 10,7 | 20° | + 80,73 | (TOLLENS und KENT, a. a. O.) |
| 11,08 | — | + 80,39 | (PARCUS und TOLLENS, A. 257, 169.) |
| 11,2 | 20° | + 80,30 | (TOLLENS und KENT, a. a. O.) |
| 11,65 | 4,5° | + 80,60 | (BAUER, J. pr. II, 30, 367.) |
| 11,92 | — | + 79,90 | (BAUER, J. pr. II, 30, 367.) |
| 12,87 | 19° | + 80,69 | (TOLLENS und KENT, a. a. O.) |
| 12,87 | 16° | + 81,36 | (TOLLENS und KENT, a. a. O.) |
| 16,2 | 20° | + 81,72 | (TOLLENS und KENT, a. a. O.) |
| 47,0 | — | + 81,20 | (MEYER, B. 17, 691.) |

Die Verschiedenheit dieser Zahlen ist nicht nur jener der benutzten Präparate zuzuschreiben, sondern vor Allem auch der Abhängigkeit der Rotation von der Concentration und Temperatur; für wässerige Lösungen, welche $p$ Gewichtsprocente Galaktose enthalten, gilt nach RINDELL (Z. 35, 36) und MEISSL (J. pr. II, 22, 100) die allgemeine Gleichung:

$$\alpha_D = 83{,}037^0 + 0{,}199\,p - (0{,}726 - 0{,}0025\,p)\,t,$$

die sich innerhalb der Grenzen $p = 4{,}89$ bis $35{,}36$, und $t = 10$ bis $30^0$ C., kürzer auch

$$\alpha_D = 83{,}883 + 0{,}0785\,p - 0{,}209\,t$$ fassen lässt.

Die Birotation der Galaktose fällt, nach RINDELL (a. a. O.) und URECH (B. 18, 3060), in der Kälte nur sehr langsam, und verschwindet auch beim Kochen nicht sofort ganz. PASTEUR beobachtete als Anfangszustand $\alpha_j = + 139{,}66^0$, als Endzustand nach 24 Stunden $\alpha_j = + 83{,}22^0$; für $\alpha_D$ fand KILIANI anfangs $+ 145{,}0^0$, nach $2^1/_2$ Stunden $+ 98{,}0^0$, nach 15 Stunden $+ 87{,}0^0$, KOCH $+ 137{,}4^0$ bezw. $+ 81{,}4^0$, LIPPMANN $+ 134{,}5^0$ bezw. $+ 81{,}5^0$ (für $c = 10$), MEISSL $+ 130{,}0^0$ bezw. $+ 81{,}53^0$. TOLLENS und KENT (Z. 35, 39) erhielten, bei $c = 12{,}8735$, eine Stunde nach der Herstellung $+ 99{,}278^0$, nach 18 Stunden $+ 80{,}692^0$ bei $19^0$ C., und nach 64 Stunden $+ 81{,}360^0$ bei $16^0$ C. Für eine Lösung von 2,2162 g Galaktose zu 20 ccm ergab sich, nach PARCUS und TOLLENS (A. 257, 169), sieben Minuten nach der Herstellung $\alpha_D = + 117{,}23^0$, und nach 10, 15, 25, 50, 80, 160, 240, 360 Minuten $\alpha_D = + 114{,}27^0$, $110{,}99^0$, $105{,}21^0$, $95{,}88^0$, $87{,}43^0$, $83{,}99^0$, $81{,}02^0$, $80{,}39^0$, woraus sich für den ideellen Anfangszustand etwa $+ 127{,}0^0$ berechnet, und für dessen Verhältniss zum Endzustande $A:E = 1{,}50:1$ (HAMMERSCHMIDT, Z. 40, 939). Ammoniak, schon in 0,1 procentiger Lösung, beseitigt auch die Birotation der Galaktose: während 2 g derselben, in 20 ccm Wasser gelöst, nach 12 Minuten $\alpha_D = + 127{,}93^0$, nach 20 Stunden $\alpha_D = + 79{,}32^0$ zeigten, war für die ammoniakalische Lösung schon nach acht Minuten $\alpha_D = + 78{,}46^0$ (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 219; Z. 42, 750).

### 3. Verhalten gegen Reagentien.

W a s s e r s t o f f. Mit nascirendem Wasserstoffe behandelt, giebt die Galaktose, neben Alkohol, Isopropylalkohol, Hexylalkohol, und etwas Milchsäure, als Hauptproduct gewöhnlichen **Dulcit** (BOUCHARDAT, C. r. 73, 199); die, gemäss der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6$$

stattfindende Reaction, entwickelt eine Wärmemenge von + 15 Cal. (STOHMANN u. LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305). Ob sich umgekehrt auch Dulcit zu Galaktose oxydiren lässt, ist zweifelhaft; FISCHER und TAFEL (B. 20, 3390) erhielten zwar bei der Oxydation mit Brom und Soda, und nachfolgender Behandlung mit Phenylhydrazin, ein Osazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$, das in kleinen, gelben, in 40 Thln. siedenden, absoluten Alkohols löslichen Blättchen vom Schmelzp. 205 bis 206° krystallisirte, haben jedoch den zu Grunde liegenden Zucker $C_6H_{12}O_6$ (vermuthlich i-Galaktose, vielleicht auch eine isomere Ketose) nicht daraus abgeschieden.

Oxydationsmittel. Den gemässigteren unter diesen gegenüber, verhält sich die Galaktose im Allgemeinen dem Traubenzucker ähnlich, und bringt auch analoge Reductionserscheinungen hervor. Die allmähliche Oxydation in schwach alkalischer Lösung, mit oder ohne Luftzutritt, im Sonnenlichte, verläuft nach DUCLAUX (C. r. 103, 881; 104, 294) rascher als jene der d-Glykose, liefert aber die nämlichen Producte, darunter Kohlensäure und etwas Alkohol. Mittelst Kupferoxydhydrat findet, nach HABERMANN und HÖNIG (M. 5, 208) die Oxydation gleichfalls rascher statt, als die des Traubenzuckers, und ergiebt, langsam in neutraler, schneller in schwach alkalischer Lösung, viel Kohlensäure, Ameisensäure, etwas Glykolsäure, viel Milchsäure, und verschiedene zusammengesetztere Säuren (Glycinsäure, Glycerinsäure?). FEHLING'sche Lösung oxydirt hingegen die Galaktose, nach URECH (B. 18, 3055), langsamer als den Traubenzucker. Bei der Oxydation mit Silberoxyd erhielt KILIANI (B. 13, 2307) Oxalsäure, Glykolsäure, und d-Galaktonsäure (s. unten).

Halogene. Durch Chlor, oder Brom und Silberoxyd, wird die Galaktose fast quantitativ zu d-Galaktonsäure, $C_6H_{12}O_7$, oxydirt, die HLASIWETZ und BARTH (A. 122, 96), und später KILIANI (B. 13, 2307; 14, 2529), zuerst aus Milchzucker gewannen, welcher auch jetzt noch jedenfalls das billigste und zugänglichste Ausgangsmaterial darstellt. Einer verbesserten Vorschrift KILIANI's gemäss (B. 18, 1551), invertirt man 100 g Milchzucker durch vierstündiges Kochen mit 400 g. fünfprocentiger Schwefelsäure, dickt das mit Barythydrat neutralisirte Filtrat auf 300 ccm ein, fügt unter guter Kühlung und andauerndem Umschütteln allmählich 200 g Brom zu, entfernt nach einigen Stunden das restliche Brom durch Erwärmen und den Bromwasserstoff mittelst Silberoxyd, kocht das (falls nöthig mit Knochenkohle entfärbte) Filtrat mit Cadmiumcarbonat, concentrirt es bis zur Bildung einer Salzhaut,

zerlegt das beim Erkalten krystallisirende Cadmiumsalz (etwa 50 g) mit Schwefelwasserstoff, dickt das Filtrat ein, und stellt es über Schwefelsäure.

Die freie Säure, $C_6H_{12}O_7$ (+ $^1/_2$ oder 1 $H_2O$?), krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 125°, und geht beim mehrstündigen Erwärmen auf 95 bis 100° ganz, beim Abdampfen und Eindunsten ihrer Lösung theilweise in das Lakton $C_6H_{10}O_6$ über (KILIANI, a. a. O.; FISCHER, B. 23, 935; SCHNELLE und TOLLENS, B. 23, 2991; A. 271, 81); sie zeigt Linksdrehung, und zwar findet man, bei Zerlegung des Kalksalzes mit einer äquivalenten Menge Salzsäure oder Oxalsäure, 10 bis 15 Minuten nach der Herstellung $\alpha_D$ = — 10,56°, nach fünf Stunden — 13,77°, nach sechs Tagen — 39,24°, nach 15 Tagen — 45,90°, und nach zwei bis drei Wochen constant $\alpha_D$ = — 46,82°; erwärmt man die Lösung $^1/_2$ Stunde auf 100°, so beträgt $\alpha_D$ sogleich — 57,84 bis — 59,67°, und nach 14 Tagen — 53,36°, es bilden sich also gewisse Gleichgewichtszustände zwischen der Säure und dem, viel stärker linksdrehenden Laktone (s. unten) aus (SCHNELLE und TOLLENS, a. a. O.). Löst man 0,5 g des Kalksalzes in 5 ccm Salzsäure von 1,82 spec. Gew. und erwärmt 30 Minuten im Einschlussrohre am Wasserbade, so dreht die erkaltete Lösung im 100 mm-Rohre etwa — 5° (FISCHER und HERTZ, B. 25, 1247).

Das Salz $C_6H_{11}KO_7$ fällt aus der alkoholischen Lösung als weisser, amorpher Niederschlag aus, $C_6H_{11}NaO_7 + 2H_2O$ bildet Büschel kleiner Prismen, $C_6H_{11}(NH_4)O_7$ Gruppen monokliner Blätter, und zersetzt sich schon bei 106° unter Wasser- und Ammoniak-Abspaltung. Das Kalksalz $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca + 5H_2O$ krystallisirt in monoklinen Tafeln vom Axenverhältnisse $a : b : c$ = 1,7663 : 1 : 2,0033, $\beta$ = 76° 35′ (KILIANI, B. 14, 651), oder in vier- bis sechsseitigen mikroskopischen Täfelchen (SCHNELLE und TOLLENS, a. a. O.), und besitzt in concentrirter wässeriger Lösung Rechtsdrehung, $\alpha_D$ = + 2,85°; 4 Mol. Krystallwasser entweichen beim Stehen an der Luft und über Schwefelsäure, oder beim Erwärmen auf 100°, das fünfte kann aber nur durch sehr allmähliches Erwärmen in einem trockenen Luftstrome ausgetrieben werden, denn bei directem Erhitzen entweicht es vollständig erst bei 140° unter beginnender Zersetzung. Sättigt man die wässerige Lösung des Kalksalzes mit Kalkhydrat und kocht, so fällt eine basische Verbindung $C_6H_{10}CaO_7$ aus; die entsprechenden Salze $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ba$ und $C_6H_{10}BaO_7$ sind ebenfalls bekannt. Das Silbersalz ist eine amorphe Gallerte, das

Kupfersalz ein amorpher Niederschlag, und eine, beim Versetzen mit ammoniakalischem Bleiessig ausfallende basische Bleiverbindung, $(C_6H_{10}PbO_7)_2 . 4PbO$, krystallisirt ebenfalls nicht. Das Cadmiumsalz $(C_6H_{11}O_7)_2 . Cd$ krystallisirt dagegen leicht und schön, und zwar beim Verdunsten der Lösung in der Kälte in Büscheln feiner Nadeln und 4 Mol., und beim Erkalten der heissen concentrirten Lösung in Krusten harter, weisser, in Wasser fast unlöslicher Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser. Die Strychnin-Verbindung erhielten FISCHER u. HERTZ (B. 25, 1247) in Gestalt feiner, weisser, leicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol löslicher Nadeln. Das Hydrazid, $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$, bildet farblose, bei 205° schmelzende Blättchen (FISCHER und PASSMORE, B. 22, 2728), und gleicht den Hydraziden der isomeren Aldon-Säuren.

Zerlegt man d-galaktonsauren Kalk genau mit Oxalsäure, so erhält man, neben der krystallisirten freien Säure, stets auch einen Syrup, der, in absolut alkoholischer Lösung bei 40°, und sodann über Schwefelsäure eingedunstet, ein Hydrat des d-Galaktonsäure-Laktones, $C_6H_{10}O_6 + H_2O$, krystallisiren lässt, das bei 66° schmilzt, und Linksdrehung besitzt: $\alpha_D = -65{,}6^0$ 10 Minuten nach der Herstellung, $\alpha_D = -64{,}3^0$ nach drei Tagen. Beim Trocknen im warmen Luftstrome hinterbleibt das Lakton $C_6H_{10}O_6$ selbst; es bildet Krystalle, deren Schmelzpunkt nach SCHNELLE und TOLLENS bei 90°, nach HLASIWETZ und BARTH bei 100° liegt, löst sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether, und zeigt Linksdrehung: $\alpha_D = -72{,}1^0$ nach 10 Minuten, $\alpha_D = -70{,}8^0$ nach drei Tagen (oder auf Säure berechnet $\alpha_D = -58{,}29^0$). Es reagirt neutral, wirkt nicht reducirend, liefert bei der Kalischmelze Essigsäure und Oxalsäure, bei der Oxydation mit Silberoxyd Oxalsäure und Glykolsäure, und bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure (s. unten); die Reduction mit Jodwasserstoff ergiebt normales Caprolakton (KILIANI, a. a. O.), die mit Natriumamalgam d-Galaktose, und weiterhin Dulcit (FISCHER, B. 23, 925). Erhitzt man das Lakton, bezw. die d-Galaktonsäure, mit Chinolin oder Pyridin auf 145°, so geht sie zu einem grossen Theile in die stereoisomere d-Talonsäure über (siehe bei Talose), und umgekehrt erhält man auf gleiche Weise aus dieser auch wieder d-Galaktonsäure (FISCHER, B. 24, 539 und 3622). Neben der d-Talonsäure entsteht auch etwas Oxymethyl-Brenzschleimsäure, $C_6H_6O_4$ (FISCHER, B. 27, 1527).

Alkalien. Durch verdünnte Alkalien wird Galaktose unter Gelbfärbung, analog wie Traubenzucker, jedoch langsamer als dieser, zersetzt (URECH, B. 18, 3055). Beim anhaltenden Kochen mit Kalkmilch entsteht, wie zuerst CUISINIER (S. ind. 19, 344) wahrnahm, ein dem Saccharin aus d-Glykose analoger Körper (nicht aber, wie CUISINIER glaubte, Saccharin selbst); KILIANI, der denselben näher untersuchte (B. 16, 2625), erkannte ihn als dem Saccharin isomer, nannte ihn Metasaccharin, und zeigte, dass er das Lakton der mit der Glykosaccharinsäure isomeren Metasaccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ sei: Er fand das Metasaccharin zunächst in den Mutterlaugen einer dritten isomeren Verbindung, des Iso- oder Maltosaccharins, auf, die sich bei der Behandlung von Milchzucker mit Kalkmilch bildet, aus Galaktose aber nicht erhalten werden kann (CUISINIER, Mon. 1882, 521); indessen ist die Gewinnung des Metasaccharins auf diesem Wege umständlich und auch unsicher (WEHMER und TOLLENS, B. 19, 707), und man geht daher, behufs Darstellung desselben, nach KILIANI und SANDA (B. 26, 1649; N. Z. 31, 27) besser direct von der Galaktose aus, ohne jedoch bei Siedetemperatur zu arbeiten, welche die Entstehung des Körpers offenbar nicht begünstigt. Man lässt demnach 1 Thl. Galaktose (350 g) mit 10 Thln. Wasser und 0,5 Thln. frisch bereiteten Kalkhydrates etwa vier Wochen in einer gut verschlossenen Flasche bei Zimmertemperatur (anfangs unter öfterem Umschütteln) stehen, wobei sich infolge der Sauerstoffabsorption ein luftverdünnter Raum bildet, und nach einigen Tagen eine steife weisse Gallerte entsteht, die sich aber, unter Bräunung und Abscheidung dunkler basischer Kalksalze, bald wieder löst; das Filtrat erhitzt man, unter starkem Rühren und zeitweisem Ersatze des verdampften Wassers, drei Stunden auf freier Flamme, wobei wieder viel basische Kalksalze ausfallen, behandelt es mit Kohlensäure, kocht auf, filtrirt, concentrirt auf etwa 700 g, setzt womöglich eine Spur bereits reinen festen metasaccharinsauren Kalk zu, und lässt an einem kühlen Orte stehen; nach 10 Tagen saugt man die Krystalle ab, deckt sie zwei- bis dreimal mit Wasser aus, löst das reine Kalksalz, von dem man etwa 14 Proc. erhält, in heissem Wasser, zerlegt es genau mit Oxalsäure, dampft am Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut ab, und lässt unter stetem Umrühren erkalten.

Die freie Metasaccharinsäure ist unbeständig, und beim Eindicken der Lösung erhält man daher direct das Lakton $C_6H_{10}O_5$; eine Lösung ihres Baryumsalzes zeigt, mit der äquiva-

lenten Säuremenge zersetzt, Linksdrehung, $\alpha_D = -27{,}4^0$, nach 48 Stunden $\alpha_D = -27{,}7^0$ (Kiliani und Sanda, a. a. O.), welche möglicherweise der Säure selbst, oder einem Gemenge derselben mit ihrem Laktone zukommt, da dieses für sich allein eine viel grössere Linksdrehung besitzt (siehe unten). Durch Kochen der wässerigen Lösung des Laktones mit Alkalien und Erdalkalien oder deren Carbonaten entstehen die metasaccharinsauren Salze: $(C_6H_{11}O_6)_2 . Ca + 2H_2O$ bildet weisse Warzen oder harte Krusten, ist sehr wenig in kaltem, reichlich aber bei längerem Erhitzen in heissem Wasser löslich, und verliert das Krystallwasser bei 120 bis 130° (Kiliani, B. 16, 2625); $(C_6H_{11}O_6)_2 . Ba + 4H_2O$ krystallisirt leicht in kugeligen Gruppen oder Rosetten glänzender strahliger Nadeln, die schon bei 85° unter Zersetzung schmelzen und daher schwer zu trocknen und wasserfrei zu erhalten sind, und löst sich leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, und gar nicht in Aether; $(C_6H_{11}O_6)_2 . Cu + 2H_2O$ erhält man in Warzen länglicher, grüner, mikroskopischer Blättchen, die sich bei 110° zersetzen; ein krystallisirtes Bleisalz wurde gleichfalls beobachtet, während ein Silbersalz nicht erhalten werden konnte (Kiliani, a. a. O.; Kiliani und Sanda, a. a. O.). Das Hydrazid, $C_{12}H_{18}N_2O_5 + H_2O$, krystallisirt in dünnen, bei raschem Erhitzen zwischen 100 bis 105° schmelzenden Blättchen, wenn man 1 g Lakton mit 10 Thln. Wasser und den entsprechenden Mengen Phenylhydrazin und Essigsäure $^1/_2$ Stunde rückfliessend kocht, und die stark concentrirte Masse in möglichst wenig heissem Alkohol löst.

Das Lakton der Metasaccharinsäure, d. i. das Metasaccharin $C_6H_{10}O_5$, krystallisirt in feinen Nadeln, oder in grossen, schönen, farblosen, sehr vollkommen spaltbaren Tafeln des rhombischen Systemes, vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}6236 : 1 : 0{,}8988$, die bei 135° erweichen und bei 142° schmelzen (Kiliani, B. 16, 2625). Es schmeckt schwach bitter, reagirt neutral, löst sich leicht in kaltem Wasser und Alkohol, kaum in Aether, und geht beim Stehen der wässerigen Lösung theilweise in die Säure über; es zeigt Linksdrehung ohne Birotation, und zwar beträgt $\alpha_D$ nach Kiliani bei $t = 14^0$ und $p = 8$, $-48{,}4^0$, nach Schnelle und Tollens (A. 271, 61) bei $c = 7$ bis 10, $-46{,}7^0$ bis $-46{,}96^0$. Beim Erhitzen mit Phenylcyanat auf 165° entsteht die Verbindung $C_6H_6O(CO_2 . NH . C_6H_5)_4$, die, bei 120° getrocknet, ein weisses Pulver vom Schmelzp. 210° bildet, wenig löslich ist, und durch Baryt fast glatt in Anilin, Kohlensäure und metasaccharinsaures Baryum gespalten wird (Tessmer, B. 18, 2606). Die Reduction

des Metasaccharins mit Natriumamalgam verläuft nicht glatt, und man erhält einen Syrup, aus dem Phenylhydrazin eine ölige Verbindung abscheidet (KILIANI und SANDA, a. a. O.); die Reduction mit Jodwasserstoff führt zum normalen Caprolakton, und weiterhin zur normalen Capronsäure (KILIANI, B. 18, 462 und 1555). Bei der Oxydation des Metasaccharins mit 2 Thln. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewichte bei 50° C. entsteht Metasaccharonsäure $C_6H_{10}O_7$, d. i. normale Trioxyadipinsäure, identisch (wie es scheint) mit der von LIMPRICHT (A. 165, 269) aus Tribromadipinsäure und Barytwasser gewonnenen. Die freie Trioxyadipinsäure krystallisirt in Blättern oder Rosetten farbloser Tafeln des monoklinen Systemes, vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}5046:1:0.9352$. $\beta = 83^0\,33'$, ist in kaltem Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether kaum löslich, scheint bei 146° unter theilweiser Zersetzung in ein Lakton überzugehen, und liefert, mit Jodwasserstoff reducirt, normale Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$. Das Salz $C_6H_8CaO_7 + 4H_2O$ bildet, langsam abgeschieden, dünne, sechseckige, rhombische(?) Lamellen, rasch abgeschieden sternförmige Wärzchen Wetzsteinförmiger Nadeln, verliert das Krystallwasser bei 110°, ist in kaltem und heissem Wasser nur sehr wenig löslich, löst sich aber in verdünnter Essigsäure und Salzsäure, und giebt mit Chlorcalcium ein lösliches Doppelsalz; $C_6H_8Ag_2O_7$ krystallisirt in schmalen weissen Täfelchen, $C_6H_8PbO_7$ in weissen Nadeln, $C_6H_8CuO_7 + 4H_2O$ in hellblauen, in Wasser unlöslichen Tafeln. $(C_6H_9O_7)_2.Zn + 7H_2O$ in mikroskopischen, sechsseitigen, monoklinen Tafeln; $C_6H_8BaO_7 + 3H_2O$ ist in Wasser sehr löslich, und krystallisirt daher weit schwieriger (KILIANI, B. 18, 642 und 1555).

Allen angeführten Reactionen nach ist es wahrscheinlich, dass die Constitution der Metasaccharinsäure $CH_2OH.(CHOH)_3.CH_2.COOH$ ist; auf welche Weise die Laktonbildung erfolgt, bleibt noch ungewiss (KILIANI und SANDA, a. a. O.).

Zugleich mit der Metasaccharinsäure entsteht bei der beschriebenen Einwirkung des Kalkhydrates auf die Galaktose noch eine weitere isomere Säure, die Parasaccharinsäure; man erhält dieselbe, indem man die bei der Krystallisation des metasaccharinsauren Calciums verbleibende kalkhaltige Mutterlauge genau mit Oxalsäure zerlegt, sie behufs Entfernung der in reichlicher Menge vorhandenen Milchsäure etwa 40mal mit Aether auszieht, sodann 30 Proc. der freien Säure (nicht mehr!) mit Baryumcarbonat neutralisirt, mit Alkohol sättigt, und vier Wochen

stehen lässt. Die Krystallisation liefert etwa 10 Proc. der Galaktose an parasaccharinsaurem Baryum, welches aber, trotz der anscheinenden Reinheit und Einheitlichkeit, noch etwas metasaccharinsaures Baryum enthält; eine directe Trennung dieser Salze gelingt nicht, vielmehr zerlegt man sie genau mit Schwefelsäure, kocht das Filtrat mit Calciumcarbonat, lässt die concentrirte Lösung, in die man etwas festes metasaccharinsaures Calcium einrührt, einige Tage in der Kälte stehen, scheidet die Hauptmasse des nun auskrystallisirten metasaccharinsauren Calciums direct, und dessen Reste aus der nochmals concentrirten und mit Alkohol versetzten Mutterlauge ab, neutralisirt schliesslich mit Oxalsäure, und dampft ein. Man erhält hierbei sofort Parasaccharin, d. i. das Lakton der Parasaccharinsäure, da diese selbst sehr unbeständig ist; sie liefert jedoch gut charakterisirte Salze und Derivate: $(C_6H_{11}O_6)_2 . Ba + 4 H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser und Weingeist, oder beim Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol, in kugeligen Gruppen oder Rosetten mikroskopischer, glänzender Prismen und Nadeln, die bereits bei 86° zu einem trüben Glase schmelzen, und daher schwierig zu trocknen und wasserfrei zu erhalten sind; die Kalkverbindung ist in Wasser sehr leicht löslich, und krystallisirt selbst aus der concentrirten, und mit Alkohol versetzten Flüssigkeit nicht aus; das Phenylhydrazid löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, und krystallisirt weder aus der stark eingedickten wässerigen, noch aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung. Auch das Parasaccharin selbst krystallisirt nicht, und ist ein farbloser Syrup, der Linksdrehung zeigt, $\alpha_D = -30{,}29^0$, nach 15 Stunden $-26{,}13^0$; bei der Oxydation mit Silberoxyd giebt es keine Essigsäure, sondern Glykolsäure und andere Säuren; bei der Reduction mit Jodwasserstoff entsteht $\alpha$-Aethyl-Butyrolakton $C_6H_{10}O_2$, identisch mit CHAULAROFF's (A. 226, 338) Lakton der $\alpha$-Aethyl-$\gamma$-Oxybuttersäure

```
                  CO—————O
                  |      |
CH3 . CH2 . CH . CH2 . CH2.
```

Hiernach scheint also Parasaccharinsäure eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zu haben:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ (CH_2OH).(CHOH).CH.(CHOH).(CH_2OH), \end{array}$$ oder

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ (CH_2OH).CH_2.C(OH).(CHOH).(CH_2OH). \end{array}$$

(KILIANI und SANDA, a. a. O.).

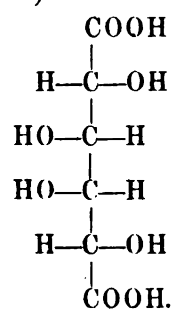
Schwefelsäure und Salzsäure. Die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Galaktose verläuft, nach HÖNIG und SCHUBERT (M. 6, 747), jener auf Traubenzucker analog, und führt (durch Reversion?) zu einem Dextrin-artigen Endproducte $C_6H_{10}O_5$; THUDICHUM (J. pr. II, 25, 19) erhielt durch längeres Erhitzen seiner „Cerebrose“ mit Schwefelsäure auf 120 bis 130° eine Säure $C_6H_{12}O_6$, die nicht reducirend wirkte, die PETTENKOFER'sche Reaction zeigte, und ein Salz $C_6H_{10}BaO_6$ lieferte; sie wurde cerebrosische Säure genannt, einer weiteren Untersuchung, derer sie sehr zu bedürfen scheint, jedoch nicht unterworfen.

Mittelst concentrirter Salzsäure stellten GRIMAUX u. LEFÈVRE (C. r. 103, 146) auch aus Galaktose, ebenso wie aus d-Glykose, einen Dextrin-ähnlichen Stoff dar, der ein Drehungsvermögen $\alpha_j = + 80^0$ besass, und etwa zehnmal schwächer reducirend wirkt als Traubenzucker.

Beim anhaltenden Kochen von Galaktose mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure entsteht etwas Ameisensäure, etwas Furfurol, viel Humussubstanz, sowie Lävulinsäure (TOLLENS und KENT, a. a. O.; TOLLENS, N. Z. 19, 159). CONRAD und GUTHZEIT (B. 18, 2906; 19, 2575 und 2849) gewannen bei 17stündigem Kochen von 10,5 g Galaktose mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1,8 g $H_2SO_4$ enthaltend): 0,17 g Humus, 0,30 g Lävulinsäure und andere Säuren, 0,13 g Ameisensäure, und beim Kochen von 10,5 g Galaktose mit 50 ccm Salzsäure (enthaltend 4,84 bis 4,87 g HCl): 1,60 bis 1,77 g Humus (von 63,2 bis 63,8 Proc. Kohlenstoff- und 3,7 bis 4,2 Proc. Wasserstoff-Gehalt), 2,84 bis 2,85 g Lävulinsäure und andere Säuren, und 1,05 bis 1,11 g Ameisensäure.

Salpetersäure. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man aus d-Galaktose d-Galaktonsäure, Traubensäure, und als Hauptproduct Schleimsäure (FUDAKOWSKY, B. 9, 42). SCHEELE entdeckte diese 1780 bei der Oxydation des Milchzuckers und ausserdem entsteht sie, nach FISCHER und HERTZ (B. 25, 1247) noch bei der Oxydation der l-Galaktose (s. diese), nach FISCHER

und MORRELL (B. 27, 382) bei Oxydation der α-Rhamnohexose (s. diese), und nach KILIANI und SCHEIBLER (B. 22, 517) in geringer Menge bei Oxydation des Quercits; da aber l-Galaktose und α-Rhamnohexose in der Natur bisher gar nicht, Quercit nur in einzelnen seltenen Fällen nachgewiesen wurde, so pflegt man aus der Entstehung von Schleimsäure mit mehr oder minder grosser Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart von d-Galaktose (oder d-Galaktose-liefernder Gruppen) zurückzuschliessen. Behufs Darstellung der Schleimsäure geht man in der Regel vom Milchzucker aus; man lässt 100 g desselben mit 1200 ccm Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. am Wasserbade langsam bis zu einem Volum von 200 ccm einkochen, verdünnt die erkaltete dickliche Masse mit 200 ccm Wasser, filtrirt die ausgefallene Schleimsäure nach einigen Tagen ab, und wäscht sie mit 500 ccm Wasser aus. Die Ausbeute beträgt etwa 40 Proc., während man aus Galaktose selbst etwa das Doppelte, in der Regel 77 bis 78 Proc. erhält (TOLLENS und KENT, A. 227, 222; Z. 35, 42). Die Schleimsäure hat die Formel $C_6H_{10}O_8$, oder $COOH.(CHOH)_4.COOH$ und ihre Configuration ist nach FISCHER (B. 24, 2683), sowie FISCHER und MORRELL (B. 27, 382):




Sie stellt ein sandiges, nicht hygroskopisches, mikrokrystallinisches, aus rhombischen Säulen bestehendes Pulver dar, und schmilzt nach SKRAUP (M. 14, 480) unter starker Gasentwickelung bei 225°; TOLLENS (B. 18, 26; Z. 36, 221), LIPPMANN (B. 20, 1004), KILIANI und SCHEIBLER (B. 22, 518), KÖHLER (N. Z. 24, 292) und Andere, hatten bei langsamem Erhitzen den Schmelzp. 206 bis 208°, bei raschem 212 bis 215° gefunden. Die Schleimsäure ist, wie schon ihre völlig symmetrische Configuration erwarten lässt, optisch inactiv, und wirkt nicht reducirend (KILIANI, B. 14, 2529); ihre elektrische Leitfähigkeit ist gering (OSTWALD, J. pr. II, 32, 342), wird aber durch Zusatz von Borsäure etwas erhöht

(Magnanini, Z. Ph. 11, 281); die Verbrennungswärme beträgt, nach Stohmann (Z. Ph. 10, 418), bei constantem Volum 2308,3 cal. für 1 g, und 484,7 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 483,9 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 425,1 Cal. Die Schleimsäure ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, und bedarf von kaltem Wasser nach Tollens (Z. 36, 221) bei 14° C. 300 Thle., nach Creydt (Z. 37, 137) 312,5 Thle. zur Lösung. Verschiedene Forscher fanden, dass sie sich in 60 bis 80 Thln. siedenden Wassers löst; die grossen Differenzen dieser Beobachtungen beruhen darauf, dass, je nach der Dauer und Intensität der Erhitzung, die Bildung eines leicht löslichen Schleimsäurelaktones stattfindet (Fischer, B. 24, 2141). In Lösungen von Natrium- oder Ammoniumcarbonat löst sich Schleimsäure leichter als in Ammoniak, was bei Trennungen derselben von Calciumoxalat und dergleichen Salzen zu beachten ist (Tollens, Z. 41, 894); ziemlich leicht löslich ist sie in Borsäure-Lösungen (Klein, C. r. 96, 1082).

Unterwirft man Schleimsäure der trockenen Destillation, so entsteht, neben etwas Furfurol (und vielleicht auch Furfuran), viel Brenzschleimsäure, d. i. Furfurancarbonsäure, $C_5H_4O_3$, und bei sehr gelindem Erhitzen auch etwas Dehydroschleimsäure, d. i. Furfurandicarbonsäure $C_6H_4O_5$ (Houton, A. ch. II, 9, 365; Schiff, Centr. 87, 907; Klinckhardt, J. pr. II, 25, 41); die hierbei von Limpricht und Rohde beobachtete sog. Isobrenzschleimsäure (A. 165, 256 und 298) existirt indessen nach Olivieri und Peratoner nicht (G. 19, 633). Beim mehrstündigen Erhitzen von Schleimsäure mit 3 bis 4 Thln. Wasser auf 175 bis 180° wird gleichfalls viel Brenzschleimsäure gebildet (Tollens und Kent, Z. 35, 44). Erhitzt man Schleimsäure mit 1 Thl. höchst concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure acht Stunden auf 150°, so erhält man, neben Kohlensäure und etwas Diphenylenoxyd $C_{12}H_{18}O$, Dehydroschleimsäure, die, für sich erhitzt, Kohlensäure, Brenzschleimsäure, und etwas Furfurol liefert, und mit Bromwasser gekocht in Kohlensäure und Fumarsäure $C_4H_4O_4$ zerfällt (Heinzelmann, A. 193, 187; Klinckhardt, a. a. O.; Seelig, B. 12, 1081; Fittig, B. 9, 1198; Schiff, a. a. O.). Mit 2 Thln. Schwefelbaryum im geschlossenen Rohre sechs Stunden auf 200 bis 210° erwärmt, liefert die Schleimsäure viel α-Thiophencarbonsäure $C_4H_3S.COOH$, und vielleicht auch etwas Thiophen-Dicarbonsäure (Paal und Tafel, B. 18, 456); alle diese Zersetzungen, sowie die Entstehung von Pyrrol aus schleimsaurem Ammonium (s. weiter unten), lassen sich nach Paal (Centr. 90 b., 948) am besten in

dem Sinne erklären, dass die Gruppe $(CHOH)_4$ der Schleimsäure zunächst unter Wasserverlust in —C.(OH)=CH—CH=C(OH)—, die tautomere Form des γ-Diketonrestes $—CO.CH_2.CH_2.CO—$,

und weiterhin in die Gruppe —CO.CH.CH.CO— (mit Bindungsstrichen an beiden CH) übergeht, welche bekanntlich sehr geneigt ist, sich zu Körpern der Reihe des Furfurans $\begin{matrix}CH{=}CH\\ |\\ CH{=}CH\end{matrix}\!\!>O$, Thiophens $\begin{matrix}CH{=}CH\\ |\\ CH{=}CH\end{matrix}\!\!>S$, und Pyrrols $\begin{matrix}CH{=}CH\\ |\\ CH{=}CH\end{matrix}\!\!>N.H$, zusammenzuschliessen.

Bei der Kalischmelze ergiebt die Schleimsäure Oxalsäure, und dieselbe entsteht auch, neben Kohlensäure und Traubensäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure (Gay-Lussac, P. 17, 171; Hagen, P. 71, 531); durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielten Fischer und Crossley (B. 27, 394) Traubensäure. Die Reduction mit Jodwasserstoff führt zur normalen Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$, erfolgt aber nur sehr allmählich, und nur zu einem gewissen Theile (Crum-Brown, A. 125, 119). Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schleimsäure bei 120° entsteht nach Bode (A. 132, 95) α-Chlormukonsäure $C_6H_4Cl_2O_4$, welche sich mittelst Natriumamalgam schrittweise zu Mukonsäure, $C_6H_6O_4$, Hydromukonsäure $C_6H_8O_4$, und Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$, reduciren lässt (Marquardt, B. 2, 385; Limpricht, B. 4, 805; Baeyer, B. 18, 680). Das primäre Reactionsproduct scheint jedoch nicht α-Chlormukonsäure selbst, sondern deren Chlorid $C_6H_2Cl_4O_2$ zu sein (Liès-Bodart, A. 100, 325; Wichelhaus, A. 135, 250); Ruhemann und Dufton (S. 57, 931; 59, 26 und 750; Chz. 14, 1603) beobachteten ausserdem noch eine isomere β-Dichlormukonsäure, etwas Tetrachloradipinsäure, und etwas Phosphor-Dichlormukonsäure-Chlorid, $CO.Cl.CHOH.C.Cl(POCl_2).C.Cl(POCl_2).CHOH.COCl$, das beim vorsichtigen Erwärmen mit Wasser in eine schön krystallisirte Phosphor-Dichlorschleimsäure, $COOH.CHOH.C.Cl(POCl_2).C.Cl.(POCl_2).CHOH.COOH$, übergeht.

Die sog. Paraschleimsäure, welche Malaguti (A. 15, 179) und Laugier (A. ch. II, 72, 81) beim Kochen von Schleimsäure mit Wasser erhalten haben wollten, ist in Wirklichkeit, wie Fischer (B. 24, 2141), sowie auch Ruhemann und Dufton (S. 59, 570) erkannten, das Lakton der Schleimsäure. Zur Darstellung desselben kocht man 30 g der Säure mit zwei Litern Wasser 20 bis 30 Minuten, dampft die klare Lösung über freiem Feuer bis

auf 200 ccm ein, filtrirt nach dem Abkühlen von ausgefallener Schleimsäure ab, und verdunstet im Vacuum bei 50° zum dünnen Syrup; diesen zieht man mit reinem trockenen Aceton aus, dunstet das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure ein, erschöpft nochmals mit Aceton, wobei Reste Schleimsäure zurückbleiben. und erhält nunmehr beim Verdunsten einen dicken, klaren, in Wasser, absolutem Alkohol, Aether, und Aceton leicht löslichen Syrup des Laktones $C_6H_8O_7$. Analog dem Laktone der d-Zuckersäure ist dasselbe eine Laktonsäure, reagirt daher stark sauer, braucht in der Wärme zur Neutralisation doppelt so viel Alkali als in der Kälte, und lässt dann, angesäuert, Schleimsäure krystallisiren; auch fällt aus der Lösung in verdünnter Natronlauge in der Kälte langsam, und beim Erwärmen (falls die Concentration genügt) sofort, schleimsaures Natrium aus, und die reine wässerige Lösung des Laktones scheidet ebenfalls beim Erwärmen am Wasserbade rasch, bei Zusatz starker Salz- oder Salpetersäure sogar momentan, Schleimsäure ab. Reducirt man das Schleimsäurelakton in schwach saurer Lösung mittelst Natriumamalgam, so entsteht zunächst eine der Glykuronsäure analoge Aldehydsäure $C_6H_{10}O_7$, welche einen gelblichen, stark reducirenden, bei der Oxydation wieder Schleimsäure ergebenden Syrup darstellt (Fischer, B. 23, 937 und 24, 2141; Fischer und Hertz, B. 25, 1247), und weiterhin, neben etwas Dulcit, i-Galaktonsäure $C_6H_{12}O_7$ (s. diese). Da sich letztere in ihre beiden optisch activen Componenten, die d- und l-Galaktonsäure, spalten lässt (s. weiter unten), so ist das Lakton der Schleimsäure als ein Gemisch gleicher Theile d- und l-Lakton anzusehen, woraus sich auch seine optische Inactivität erklärt; infolge der symmetrischen Configuration der Schleimsäure werden offenbar ihre beiden Carboxylgruppen in gleicher Weise reducirt, und die entstehende einbasische Säure ist in zwei optisch active Componenten zerlegbar, die bei der Oxydation beide wieder Schleimsäure geben müssen (Fischer und Hertz, a. a. O.).

Von den Salzen der Schleimsäure sind zahlreiche bekannt. Das Salz $C_6H_8K_2O_8 + {}^1/_2H_2O$ bildet weisse, körnige, in 8 Thln. heissen Wassers lösliche, in Alkohol unlösliche Krystalle, $C_6H_9KO_8 + H_2O$, wasserhelle, viel leichter lösliche Säulen; bei 180 bis 200° liefert ersteres Dehydroschleimsäure, letzteres Brenzschleimsäure (Schmitt und Cobenzl, B. 17, 599); ein Doppelsalz $3\,C_6H_9KO_8 . Cr_2O_3 + 6\,H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von Kaliumbichromat auf Schleimsäure (Sohst und Tollens, A. 245, 25). Das

Salz $C_6H_8Na_2O_8$ erhält man, bei langsamem Verdunsten, in grossen, wasserhellen, triklinen Säulen, die nach JOHNSON (A. 94, 224) $3^1/_2$, nach HAGEN (P. 71, 531) $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, wovon 4 Mol. bei 100° entweichen; aus siedender Lösung fällt es nach MALAGUTI (C. r. 22, 854) in weissen Körnern mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser aus, und löst sich in 122 Thln. kaltem und 15 Thln. siedendem Wasser. Viel leichter löslich ist das saure Salz $C_6H_9NaO_8 + 3^1/_2H_2O$; mit Boraten und mit Antimonoxyd bildet es complexe Verbindungen, z. B. die Säure

$$C_4H_4(OH)_3(SbO)<\begin{matrix}COOH\\COONa\end{matrix},$$

welche amorph und in kaltem Wasser schwer löslich ist (KLEIN, C. r. 96, 1082; 97, 1437). Ein Lithiumsalz der Schleimsäure beobachtete GMELIN (P. 16, 55) in Gestalt kleiner, in Wasser leicht löslicher Spiesse. Die Verbindung $C_6H_8(NH_4)_2O_8$ ist, nach MALAGUTI (a. a. O.) schön krystallisirt, und löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser; bei der trockenen Destillation, oder beim Erhitzen mit Glycerin auf 180 bis 200° zersetzt sie sich, und giebt, neben Kohlensäure und Ammoniak, zunächst vermuthlich Furfuran, und weiterhin Pyrrol $C_4H_5N$ und Carbopyrrolamid $C_5H_6N_2O$ (SCHWANERT, A. 116, 278; GOLDSCHMIDT, Z. ch. 1867, 280; BELL, B. 10, 1861 und 9, 935). Lässt man eine Lösung von schleimsaurem Ammonium mit einigen ccm fauliger PASTEUR'scher Nährlösung bei 15 bis 20° längere Zeit (25 Tage) stehen, so unterliegt sie, unter dem Einflusse nicht näher bekannter Spaltpilze, einer Art schleimigen Gährung, und es entsteht anfangs etwas Pyrrol, später kohlensaures Ammoniak, etwas Buttersäure, und freie Kohlensäure, aber kein Wasserstoff; bei 30 bis 40° C. ist auch nach 40 Tagen noch etwas Pyrrol nachweisbar, wenn man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure destillirt, und das Destillat mit Aether ausschüttelt (CISZKIEWICZ 1879; LIPPMANN, B. 25, 3218). Das saure schleimsaure Ammonium, $C_6H_9(NH_4)O_8 + H_2O$, krystallisirt in dünnen weissen Nadeln und ist viel löslicher als das neutrale (JOHNSON, a. a. O.); Natrium-Ammonium-Salze, analog jenen der Weinsäure, konnten SOHST und TOLLENS (Chz. 11, 99) nicht erhalten. Ein schön krystallisirtes Hydroxylamin-Salz, $C_6H_8(NH_4O)_2O_6$ beobachtete SCHRÖTTER (M. 9, 445). Die Methylamin-Verbindung $C_6H_{10}O_8(NH_2.CH_3)_2$ bildet Krystalle, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen, und giebt bei der trockenen Destillation Methylpyrrol (identisch mit dem von CIAMICIAN und DENNSTEDT [B. 17, 2951] aus Pyrrolkalium und

Jodmethyl dargestellten), und Dimethyl-Carbopyrrolamid (BELL. a. a. O.); die Aethylamin-Verbindung $C_6H_{10}O_8(NH_2.C_2H_5)_2$ krystallisirt aus kaltem Wasser oder Alkohol wasserfrei, aus heissem Wasser in schönen, aber leicht verwitternden Prismen mit 8 Mol. Krystallwasser, und liefert bei der trockenen Destillation Aethylpyrrol, Di- und Triäthyl-Carbopyrrolamid; dagegen spalten die analogen Diäthylamin-, Triäthylamin-, und Diisoamylamin-Verbindungen beim Erhitzen die betreffenden Basen unzersetzt wieder ab (BELL, a. a. O.).

$C_6H_8BaO_8 + 1^1/_2 H_2O$, $C_6H_8SrO_8 + H_2O$, $C_6H_8CaO_8 + 1^1/_2 H_2O$, sowie $C_6H_8MgO_8 + 2H_2O$ bilden krystallinische, körnige, in Wasser fast unlösliche, in Essigsäure in frisch gefälltem Zustande etwas lösliche Niederschläge (HAGEN, a. a. O.). Nach PERSONNE und RIGAULT (C. r. 50, 782), sowie nach BÉCHAMP (Bl. III, 3, 770), ist das Kalksalz einer Art Gährung fähig; 120 g Schleimsäure, 150 g Kreide, 30 g Syntonin, und 1000 g Wasser lieferten, nach neunmonatlichem Stehen, viel Kohlensäure, keinen Wasserstoff, etwas Alkohol, 2 bis 3 g buttersaures und 56 g essigsaures Natrium (BÉCHAMP); PERSONNE und RIGAULT beobachteten aber auch Wasserstoff, und gaben die Zersetzungsgleichung

$$3C_6H_{10}O_8 = 3C_2H_4O_2 + C_4H_8O_2 + 8CO_2 + 10H.$$

Das schleimsaure Silber, $C_6H_8Ag_2O_8$, ist nach HESS (A. 30, 312) ein weisser käsiger Niederschlag, der zu einem amorphen, lichtempfindlichen Pulver eintrocknet, und die Quecksilbersalze verhalten sich ähnlich (MALAGUTI, a. a. O.); $C_6H_8PbO_8 + H_2O$ scheidet sich als weisse, in Wasser schwer lösliche Masse ab, und giebt, beim Erwärmen mit überschüssigem Bleiessig, $C_6H_4Pb_3O_8$ und andere basische Verbindungen; ein complexes, Blei und Kalium enthaltendes Salz, entsteht beim Kochen neutralen, schleimsauren Kalis mit Bleioxyd, wobei je 2 Mol. des letzteren auf 1 Mol. des ersteren in Lösung gehen (KAHLENBERG und HILLYER, Am. 16, 941); $C_6H_8CuO_8 + {}^1/_2 H_2O$ gewann GMELIN (P. 16, 55) als blauweisses Pulver, und beobachtete auch ein basisches apfelgrünes Salz; $C_6H_8FeO_8 + 2H_2O$ bildet sich beim Versetzen des Natriumsalzes mit Eisenvitriol, und stellt eine gelbweisse, bei 160° verglimmende Masse dar (HAGEN, a. a. O.); auf der Bildung desselben beruht wahrscheinlich die sehr charakteristische gelbe bis rothgelbe Färbung, die beim Versetzen von Schleimsäure mit Eisenchlorid (100 ccm Wasser mit zwei

Tropfen concentrirter Eisenchloridlösung und zwei Tropfen starker Salzsäure) hervortritt (BERG, Bl. III, 11, 882).

Schleimsaures Anilin, $C_6H_{10}O_8(C_6H_7N)_2$, krystallisirt in gelben, leicht in heissem Wasser, nicht in Alkohol löslichen Tafeln, giebt bei 115° das schön krystallisirte, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sowie in verdünnten Säuren schwer lösliche Schleimsäureanilid $C_6H_8\left(N{<}^{H}_{C_6H_5}\right)O_6$, und liefert bei der trockenen Destillation Phenylpyrrol $C_{10}H_9N$, und Tetroldianil $C_{16}H_{14}N_2$; das sehr ähnliche Toluidinsalz $C_6H_{10}O_8(C_7H_9N)_2$ giebt auf gleiche Weise das Schleimsäuretoluid $C_6H_8\left(N{<}^{H}_{C_7H_7}\right)O_6$, bezw. Toluylpyrrol $C_{11}H_{11}N$, und Tetrolditolyl $C_{18}H_{18}N_2$ (LICHTENSTEIN, B. 14, 933 und 2093; KÖTTNITZ, J. pr. II, 6, 138). Die Chinin-, Cinchonin-, und Strychnin-Salze der Schleimsäure krystallisiren, und sind völlig einheitlicher Natur (RUHEMANN und DUFTON, S. 59, 750).

Ein Monophenylhydrazid der Schleimsäure, $C_6H_9O_7.N_2H_2.C_6H_5$, scheidet sich bei mehrstündigem Stehen der wässerigen Lösung des Schleimsäurelaktones mit Phenylhydrazin ab, und bildet farblose, bei 190 bis 195° unter Zersetzung schmelzende Blätter (FISCHER, B. 24, 2141). Beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 120 bis 140° entsteht das Doppelhydrazid $C_{18}H_{22}N_4O_6$, in blassgelben Blättchen vom Schmelzp. 238 bis 240°, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer, leicht aber in siedendem Phenylhydrazin löslich sind (BÜLOW, A, 236, 194); kocht man Schleimsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, so lässt sich die nämliche Verbindung schon bei 100° darstellen (MAQUENNE, Bl. III, 48, 719).

Löst man 1 Thl. Schleimsäure in 4 Thln. Schwefelsäure, fügt 4 Thle. Methylalkohol zu, und lässt 24 Stunden stehen, so erhält man den Dimethyläther der Schleimsäure $C_6H_8(CH_3)_2O_8$, der in farblosen sechsseitigen Tafeln vom Schmelp. 174° krystallisirt, und sich schwer in kaltem Weingeist (in 200 Thln.), leicht in heissem Wasser löst (LIMPRICHT, A. 165, 255). Der Monoäthyläther (Aethylschleimsäure), $C_6H_9(C_2H_5)O_8 + 3H_2O$, entsteht aus dem Diäthyläther (s. diesen) beim Kochen mit Alkohol, sowie aus der Lösung des Schleimsäurelaktones in absolutem Alkohol beim Erhitzen mit Spuren Mineralsäuren (LIMPRICHT, a. a. O.; FISCHER, B. 24, 2141); er reagirt sauer, giebt krystallisirte Salze, und bildet wasserhaltig seideglänzende, in Wasser und Alkohol lösliche

Nadeln vom Schmelzp. 100°, wasserfrei matte weisse, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer lösliche Krystalle, die nach FISCHER bei 175°, nach MALAGUTI (a. a. O.) bei 190° schmelzen. Ein Triacetat des Laktones der Aethylschleimsäure

$$(COO.C_2H_5).(CHO.C_2H_3O)_3.CH\overset{O}{\widehat{O.CO}})$$

entsteht nach SKRAUP und FORTNER (M. 15, 201) beim Acetyliren des Schleimsäure-Diäthyläthers (s. unten) mit Chloracetyl unter Druck oder bei höherer Temperatur, und zwar unter dem Einflusse der nascirenden Salzsäure; man trennt es vom Tetracetate des Diäthyläthers durch wiederholtes Auslaugen mit 3 Thln. Aceton, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 1 Thl. heissem Aceton. Es bildet Krystalle vom Schmelzp. 122°, lässt sich unzersetzt destilliren, ist optisch inactiv, löst sich nicht in Aether, kaum in Wasser und Alkalien, wird aus der kalt gesättigten Chloroformlösung durch Alkohol gefällt, löst sich in 3 Thln. kaltem Aceton, sowie unzersetzt in kalter concentrirter Schwefelsäure, und giebt bei der Verseifung mit verdünnten heissen Mineralsäuren glatt Schleimsäure. Benzylamin erzeugt eine krystallisirte, bei 182 bis 184° schmelzende Verbindung, alkoholisches Ammoniak liefert verschiedene Zersetzungsproducte, darunter Mucamid, und alkoholische Natronlauge ergiebt binnen 24 Stunden 28 bis 29 Proc. Natriummucat, nebst zwei syrupösen, der Schleimsäure isomeren Säuren A. und B., die bei derselben Reaction anscheinend auch aus dem Tetracetate des Schleimsäure-Diäthyläthers erhalten werden (s. unten). Die Säure A., die an Menge überwiegt, bildet ein Kalksalz $C_6H_8CaO_8 + 3H_2O$, als weisse amorphe Masse; jenes der Säure B., $C_6H_8CaO_8 + 2H_2O$, ist gleichfalls amorph, löst sich in 120 Thln. Wasser, und wirkt stark reducirend. Durch Erhitzen mit Wasser, Pyridin, oder Chinolin, lassen sich weder die Säuren noch ihre Kalksalze wieder zu Schleimsäure umlagern. — Ein dem Triacetate des Aethylschleimsäure-Laktones völlig analoges Tripropionat

$$(COO.C_2H_5).(CHO.C_3H_5O)_4.CH\overset{O}{\widehat{O.CO}},$$

gewannen FORTNER und SKRAUP (a. a. O.) durch vierstündiges Erwärmen des Schleimsäure-Diäthyläthers mit Propionylchlorid auf 100° unter Druck; es krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 59°, ist in Alkohol und absolutem Aether löslich, in Ligroin unlöslich, und wird durch Salzsäure glatt zu Schleimsäure verseift.

Den Diäthyläther der Schleimsäure, $C_6H_8(C_2H_5)_2O_8$, gewinnt man entweder so wie den Dimethyläther, oder indem man Salzsäuregas in eine Suspension von schleimsaurem Kalk in 3 bis 4 Thle. absoluten Alkohols einleitet, und die sich ausscheidende, anfangs gallertige, später krystallinische Verbindung vorsichtig mit Wasser verreibt (SKRAUP, M. 14, 470). Nach MALAGUTI (A. ch. II, 63, 86) krystallisirt er aus Weingeist in quadratischen Prismen vom specif. Gew. 1,17, die bei 158° schmelzen, bei 132° wieder erstarren, sich in 44 Thln. Wasser von 20° C., und in 156 Thln. Weingeist von 0,814 spec. Gew. lösen, und beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser, Alkohol, und Brenzschleimsäure zerfallen; beim Krystallisiren aus Wasser soll man jedoch rhombische Säulen vom spec. Gew. 1,32 erhalten, die zwar anfänglich den Schmelzp. 158° zeigen, jedoch erst bei 122° wieder erstarren, und dann, bei nochmaligem Erhitzen, bereits bei 132° schmelzen. Hiernach scheint der Schluss nahe zu liegen, dass der Diäthyläther in zweierlei Modificationen auftrete; nach SKRAUP (a. a. O.) ist dies indess bestimmt nicht der Fall, und es existirt nur ein einheitlicher Diäthyläther vom Schmelzp. 172°, so dass MALAGUTI's Angaben jedenfalls der Revision bedürfen. Ein Dibenzoylester dieses Aethers entsteht beim Behandeln desselben mit Benzoylchlorid in theoretischer Menge am Wasserbade, ist in Alkohol schwer löslich, und schmilzt bei 172°; mit einem Ueberschusse von Benzoylchlorid scheint sich der weit löslichere Tetrabenzoylester vom Schmelzp. 124° zu bilden (SKRAUP, M. 14, 487). Reducirt man den Schleimsäure-Diäthyläther in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam, so liefert er die nämliche Aldehydsäure wie das Schleimsäurelakton, und sodann, neben etwas Dulcit, i-Galaktonsäure (FISCHER und HERTZ, B. 25, 1247). Lässt man auf den Diäthyläther in alkoholischer Lösung Ammoniak einwirken, so entsteht Mucamid $C_6H_8(NH_2)_2O_6$, d. i. das Diamid der Schleimsäure; aus heissem Wasser erhält man es in scharfkantigen, flächenreichen, mikroskopischen Krystallen des rhombischen Systems, deren spec. Gew. bei 13,5° 1,589 beträgt, und die sich bei langsamem Erhitzen bei 108° ohne Schmelzung zu zersetzen beginnen, rasch erhitzt aber bei 237 bis 240° unter starker Gasentwickelung schmelzen; in heissem Wasser ist das Mucamid wenig, in Alkohol und Aether gar nicht löslich, geht beim Erhitzen mit Wasser auf 140° in schleimsaures Ammonium über, und liefert bei der trockenen Destillation Kohlensäure, Ammoniak, Carbopyrrolamid, Paracyan, und Brenzschleimsäure

(MALAGUTI, a. a. O.; RUHEMANN, B. 20, 3366; SKRAUP, M. 14, 486). — Der Isoamyläther der Schleimsäure (Isoamylschleimsäure), $C_6H_9(C_5H_{11})O_8$, verhält sich dem Monoäthyläther analog: er krystallisirt in durchsichtigen Nadeln, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol, und reagirt sauer (JOHNSON, A. 94, 225).

Monacetyl-Schleimsäure, $C_6H_9(C_2H_3O)O_8$, ist nach SKRAUP (M. 14, 490) in den Mutterlaugen enthalten, die bei der Behandlung des Diäthyläthers mit Chloracetyl zurückbleiben; sie bildet weisse, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen vom Schmelzp. 198°, und enthält 1 Mol. Krystallwasser, dessen Hälfte beim Trocknen im Vacuum entweicht. Ein Triacetyl-Derivat erwähnt MAQUENNE (Chz. 11, 1585). Tetracetylschleimsäure, $C_6H_6(C_2H_3O)_4O_8 + 2H_2O$, erhielt MAQUENNE (Bl. II, 48, 719) durch Acetyliren von Schleimsäure mit 2 Thln. Chloracetyl und etwas Zinkchlorid bei 110°, in schön weissen, leicht verwitternden Nadeln vom Schmelzp. 266°; sie löst sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Alkohol, verliert das Krystallwasser bei 110°, reagirt stark sauer, und wird durch Alkalien sofort in ihre Componenten zersetzt. SKRAUP vermochte dieses Derivat nicht zu gewinnen; durch Acetyliren mit Acetylchlorid und etwas Chlorzink oder Schwefelsäure erhielt er eine, in grossen, wasserklaren Prismen vom Schmelzp. 242 bis 243° krystallisirende (stereoisomere?) Verbindung, die 2 Mol. Krystall-Wasser oder -Alkohol enthielt, und sich in 7 Thln. heissem Alkohol, in heissem Wasser aber viel leichter als Schleimsäure löste (SKRAUP, M. 14, 489).

Den Diäthyläther der Tetracetylschleimsäure (Tetracetat des Schleimsäure-Diäthylesters),

$$C_6H_4(C_2H_3O)_4(C_2H_5)_2O_8,$$

stellte zuerst WERIGO dar (A. 129, 195). Nach SKRAUP (M. 14, 470; 15, 201) erhält man ihn am reinsten, wenn man den Diäthyläther mit Essigsäureanhydrid, unter Zusatz von etwas Natriumacetat oder Schwefelsäure acetylirt; kocht man dagegen 10 Thle. Diäthyläther mit 16 Thln. Chloracetyl am Rückflusskühler oder unter Druck bei 100°, so entsteht nach einer Stunde schon in beträchtlicher, und nach vier Stunden in stark überwiegender Menge, als Nebenproduct ein Triacetat des Monoäthylschleimsäure-Laktones

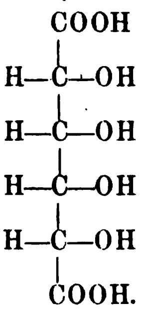
$$(COO.C_2H_5).(CHO.C_2H_3O)_3.\overset{O}{CH.CO},$$

wobei indessen nicht die Wärme, sondern die Gegenwart der nascirenden Salzsäure die Laktonbildung veranlasst. Um das Tetracetat rein zu gewinnen, reibt man die erkaltete Reactionsmasse mit Aether an, übergiesst sie mit 2 Thln. Aceton, welches das Lakton aufnimmt, saugt das Aceton nach zwei Stunden ab, und krystallisirt aus siedendem Eisessig um. Das Tetracetat bildet Krystalle vom Schmelzp. 189°, ist bei raschem Erhitzen destillirbar, zeigt keine Rotation, löst sich in 7 Thln. kaltem Chloroform, 30 Thln. siedendem Alkohol, 50 Thln. kaltem Benzol, wenig in Wasser, Alkalien und kaltem Eisessig, leicht aber in heissem Eisessig, und gar nicht in Aether; kalte concentrirte Schwefelsäure nimmt es unzersetzt auf, verdünnte warme Mineralsäuren verseifen es glatt zu Schleimsäure; Ammoniak ergiebt in wässeriger Lösung Mucamid, in alkoholischer auch gefärbte Zersetzungsproducte, und Benzylamin wirkt nur langsam und theilweise ein. Mit alkoholischer Natronlösung färbt sich das Tetracetat gelblich, und scheidet nach einigen Tagen ein gelbbraunes Pulver ab, welches nur 28 bis 29 Proc. schleimsaures Natrium, daneben aber zwei syrupöse, optisch inactive, der Schleimsäure isomere Säuren A. und B. enthält, und zwar von A. nur sehr wenig. Das Kalksalz von A. bildet hellgelbe Flocken, und ist in 200 Thln. Wasser, und wenn ganz rein auch in verdünnter Salzsäure löslich; das Kalksalz von B., $C_6H_8CaO_8 + 2H_2O$, ist amorph, löst sich in 50 Thln. Wasser sowie (auch in rohem Zustande) in verdünnter Salzsäure, ist unlöslich in Alkohol, und reducirt FEHLING'sche Lösung. Weder die Säuren, noch ihre Kalksalze, lassen sich durch Erhitzen mit Wasser, Chinolin, Pyridin, u. s. f., wieder in Schleimsäure zurückverwandeln.

Ein dem Tetracetate völlig analoges Tetrapropionat des Schleimsäurediäthyläthers, $(COO.C_2H_5).(CHO.C_3H_5O)_4.COO.C_2H_5)$, entsteht beim Erwärmen des Diäthyläthers mit Propionylchlorid ohne Druck; es krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 118 bis 120°, ist in kaltem Alkohol wenig, in heissem ziemlich, in Aether, Aceton, Eisessig und Benzol leicht löslich. und wird durch Salzsäure glatt zu Schleimsäure verseift, während Alkalien gleichfalls viel Nebenproducte erzeugen (FORTNER und SKRAUP, M. 15, 201). Stellt man das Tetrapropionat unter Druck dar, so wird zugleich viel Tripropionat des Monoäthylschleimsäure-Laktones gebildet.

Eine gut charakterisirte Isomere der Schleimsäure, die Alloschleimsäure, gewann FISCHER (B. 24, 2136) durch Um-

lagerung der ersteren mittelst Pyridin, und gab für ihre Configuration folgendes Bild an (B. 24, 2683):



Behufs Darstellung derselben löst man 100 g Schleimsäure in einem Liter Wasser, erhitzt mit 200 g Pyridin drei Stunden im PAPIN'schen Topfe auf 140°, setzt dem mit Knochenkohle entfärbten Filtrate 220 g krystallisirtes Barythydrat zu, kocht das Pyridin weg, fällt heiss genau mit Schwefelsäure, dampft das abermals entfärbte Filtrat auf 300 ccm ein, filtrirt nach dem Erkalten Reste Schleimsäure ab, erwärmt die auf einen Liter verdünnte Flüssigkeit mit 140 g Bleiacetat zwei Stunden am Wasserbade, filtrirt nach dem Erkalten die Bleisalze ab, suspendirt sie in warmem Wasser, und zerlegt mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat dickt man bis zur Abscheidung einer Krystallhaut ein, lässt drei bis vier Stunden stehen, filtrirt die ausgefallenen Krystalle ab, kocht sie rasch mit 10 Thln. Wasser aus, wobei die letzten Reste Schleimsäure zurückbleiben, und wiederholt dies einige Male; die letzte Lösung liefert dann beim Erkalten die reine neue Säure, in etwa 14 Proc. Ausbeute. Die Alloschleimsäure $C_6H_{10}O_8$ bildet weisse Krystalle, die bei 166 bis 171° unter starker Gasentwickelung schmelzen, löst sich in 10 bis 12 Thln. siedenden Wassers und scheidet sich daraus allmählich in Knollen feiner Nadeln wieder ab, ist in Alkohol wenig löslich, zeigt kein Drehungsvermögen, giebt mit Wasser und Pyridin erhitzt wieder Schleimsäure zurück (etwa 10 Proc.), und liefert beim Kochen und Abdampfen ihrer wässerigen Lösung ein Lakton; die Verbrennungswärme ist bei constantem Volum 2358,8 cal. für 1 g, 495,3 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 495,3 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 414,5 Cal. (FOGH, C. r. 114, 920). Die Salze mit K, Na, $NH_4$, und Mg zeigen sich weit löslicher als die der Schleimsäure, die neutralen Salze mit Ca, Ba, Cd, z. B. $C_6H_8CaO_8 + 1^1/_2 H_2O$ (bei 130° $C_6H_8CaO_8 + H_2O$).

sind krystallinisch und in Wasser unlöslich. Das Monophenylhydrazid scheidet sich beim Stehen einer erkalteten Lösung von 1 Thl. Alloschleimsäure in 12 Thln. Wasser mit Phenylhydrazin aus, und bildet Krystalle, die sich in Wasser leicht lösen; kocht man obige Lösung eine Stunde am Wasserbade, so fällt das Doppelhydrazid $C_6H_8O_6(N_2H_2.C_6H_5)_2$ aus: es krystallisirt in feinen, in heissem Wasser und Alkohol schwer löslichen Blättchen, die rasch erhitzt bei 213° unter Zersetzung schmelzen. Erhitzt man Alloschleimsäure mit starker Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, so entstehen Dehydroschleimsäure und verwandte Zersetzungsproducte.

### 4. Gährung.

Die bereits von PASTEUR (A. ch. III, 58, 337) widerlegte Angabe DUBRUNFAUT's (C. r. 42, 228), die Galaktose sei der alkoholischen Gährung unfähig, wurde in neuerer Zeit von KILIANI (B. 13, 2305), LÖW (B. 21, 275) und KOCH (a. a. O.) wieder bestätigt gefunden, während FUDAKOWSKY (a. a. O.), sowie LIPPMANN (B. 20, 1007) die Behauptung PASTEUR's als zutreffend aufrecht erhielten; nach LIPPMANN ist Galaktose mit gewöhnlicher Bierhefe völlig vergährbar, indem 100 Thle. derselben 46,8 Thle. Kohlensäure und 47,8 Thle. Alkohol liefern, und ebenso vergähren die Galaktose-haltigen Inversionsproducte des Milchzuckers und der Raffinose vollständig. Letztere Erscheinung würde sich, Versuchen BOURQUELOT's gemäss (C. r. 106, 283), in dem Sinne erklären lassen, dass Galaktose für sich zwar weder von reiner Hefe noch von Bierhefe vergohren werde, wohl aber bei gleichzeitiger Anwesenheit ganz geringer Mengen anderer, gut gährender Zucker, z. B. 1/30 Fruktose, 1/30 Glykose oder Maltose, u. s. f. Behufs Aufklärung aller dieser Widersprüche unternahmen TOLLENS und STONE eine genaue Untersuchung der Frage (A. 243, 334; B. 21, 1572; Z. 38, 1156). Es ergab sich, dass bei Gegenwart von Nährlösung (gewonnen durch kurzes Kochen von 5 g Hefebrei mit 50 ccm Wasser und Filtriren) Galaktose mit Lagerbierhefe zwar langsamer als Traubenzucker, immerhin aber ziemlich rasch, und ebenso vollkommen wie dieser vergährt, indem innerhalb vier bis acht Tagen regelmässig 45 bis 46 Proc. Alkohol und 46 bis 48 Proc. Kohlensäure entstanden; reine, gezüchtete Hefe ergab, in Gegenwart von Nährlösung, ebenfalls binnen vier bis acht Tagen 45 bis 46 Proc. Alkohol und 39 bis 44 Proc. Kohlensäure; Bierhefe oder reine Hefe, ohne Nährlösung, erregten

zwar nicht, wie HERZFELD und HAYDUCK (B. 20, 1007) gefunden hatten, gar keine, jedoch immerhin nur eine sehr unvollkommene Gährung, wobei kräftige Bierhefe aber doch noch 11 Proc. Kohlensäure lieferte. Die Annahme BOURQUELOT's (J. ph. V, 18, 337), dass die benutzte Galaktose nicht völlig rein gewesen sei, und die ihr anhaftenden Spuren anderer Zucker die Gegenwart einer Nährlösung ersetzt hätten, widerlegten TOLLENS und STONE, indem sie bei Anwendung viermal umkrystallisirter, reinster Galaktose, ihre früheren Angaben bestätigt fanden; auch NASSE (Centr. 88, 973) erklärte BOURQUELOT's Theorie für unhaltbar, und FISCHER und HERTZ (B. 25, 1247) fanden gleichfalls Galaktose binnen fünf bis sechs Tagen völlig vergährbar. Von den, durch FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) geprüften Hefenarten vergohren 1, 3, 4, 7, 9 die Galaktose völlig, 2 und 5 fast völlig, 6, 10 und 12 theilweise (obwohl 12 den Milchzucker leicht und vollkommen vergährt!), 8 und 11 gar nicht. Durch den sogen. Saccharomyces apiculatus wird d-Galaktose ebenfalls nicht vergohren (VOIT, Biol. 28, 149).

Gewisse Schimmelpilze, z. B. Mucor racemosus, und die sogen. Ananashefe, vergähren Galaktose gleichfalls (PRAZMOVSKI und VAN TIEGHEM, B. 12, 2087; KAYSER, Centr. 92, 483), desgleichen mehrere Arten Torula, der Oxalsäure erzeugende Saccharomyces Hansenii (ZOPF, Bot. 7, 94), der Bacillus orthobutylicus (GRIMBERT, Chz. 17, R. 169), der Bacillus phosphorescens (BEYERINCK, Centr. 89, 81), die Milchsäure-Bacillen (VAN TIEGHEM, a. a. O.), und viele andere; die näheren Verhältnisse sind jedoch nicht oder kaum untersucht.

### 5. Die Verbindungen der Galaktose.

Galaktose-Tetrasulfosäure, $C_6H_8(HSO_4)_4O_6$, entsteht beim Lösen von Galaktose in Chlorsulfonsäure, und zeigt bei $c = 11\ \alpha_D = +66{,}8^0$ (CLAËSSON, J. pr. II, 20, 29).

Borsäureverbindung. Mit Borsäure oder Biboraten bildet Galaktose complexe Verbindungen von hohem Rechtsdrehungsvermögen (KLEIN, C. r. 99, 144; LAMBERT, C. r. 108, 1016); zwischen Natriumbicarbonat (nicht aber Soda) und Borax oder Borsäure findet auf Zusatz von Galaktose Umsetzung statt, und es tritt stark saure Reaction ein (JEHN, A. ph. 25, 250; 26, 495).

Methyl-Galaktosid, $C_6H_{11}O_6.CH_3$, erhält man nach FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2481), indem man eine erkaltete Lösung von 1 Thl. Galaktose in 1 Thl. heissem Wasser unter guter

Kühlung mit 8 Thln. frisch bereiteter, bei 0° gesättigter methylalkoholischer Salzsäure mischt, zwei bis drei Stunden bis zum Verschwinden des Reductionsvermögens bei Zimmertemperatur stehen lässt, und dann weiter wie bei der Darstellung des Glycerin-Glykosides verfährt (s. dieses). Das, aus dem schliesslich erhaltenen Syrup auskrystallisirende Rohproduct, wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt, und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet; die Verbindung bildet dann feine Nadeln, oder bei langsamer Abscheidung aus Alkohol grössere schiefe Säulen, und enthält 1 Mol. Krystallwasser, das beim 25- bis 30stündigen Stehen über Phosphorsäureanhydrid, im Vacuum, bei 80 bis 90° abgegeben wird. Das Methylgalaktosid sintert bei 105° und schmilzt bei 110° (wasserfrei bei 111 bis 112°), löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, gar nicht in Aether, zeigt Rechtsdrehung ($\alpha_D^{20} = +163,4°$, ohne Birotation), reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach längerem Kochen ein wenig, wird durch Hefe (Frohberger Hefe), Invertin, Emulsin, und Kefir-Laktase nicht verändert (FISCHER, B. 27, 2985 und 3479), und durch heisse verdünnte Säuren leicht in seine Componenten zerlegt.

Aethyl-Galaktosid, $C_6H_{11}O_6.C_2H_5$, wird in analoger Weise dargestellt; es krystallisirt in feinen, farblosen, wasserfreien Nadeln vom Schmelzp. 135 bis 136°, zeigt Rechtsdrehung ($\alpha_D^{20} = +178,75°$, ohne Birotation), und wird von Hefe, Invertin, und Emulsin nicht, von verdünnten Säuren aber leicht und rasch hydrolysirt (FISCHER und BEENSCH, B. 27, 2481).

Galaktose-Aethylmercaptal, $C_{10}H_{22}O_5S_2$, entsteht ebenso wie die analoge Glykoseverbindung, nur hat man beim Lösen des Zuckers auf 50 bis 60° zu erwärmen, und den dicken Krystallbrei gründlich abzusaugen, sowie mit etwas kaltem Alkohol und Aether zu waschen. Der Körper bildet rein weisse, feine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 140 bis 142°, ist geruchlos und schmeckt bitterlich, löst sich in heissem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem so schwer, dass selbst eine einprocentige Lösung nach 20 Stunden noch Krystalle absetzt, und zeigt Linksdrehung, bei 20° im 200 mm-Rohr etwa −0,2° (FISCHER, B. 27, 677).

Galaktose-Amylmercaptal ist der entsprechenden Verbindung des Traubenzuckers sehr ähnlich, krystallisirt aber schon ohne vorheriges Erwärmen fast spontan (FISCHER, B. 27, 679).

Galaktose-Benzylmercaptal beobachtete FISCHER ebenfalls (a. a. O).

Galaktose-Pentacetat, $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$, stellten zuerst Berthelot, später Fudakowsky (B. 11, 1071), in reiner Form jedoch erst Erwig und Königs dar (B. 22, 2207), und zwar durch Acetyliren nach Liebermann's Vorschrift. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in glänzenden, farblosen, rhombischen Nadeln vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}9276:1:1{,}3951$, schmilzt bei 142°, und ist, in kleiner Menge vorsichtig erhitzt, unzersetzt flüchtig; in kaltem Alkohol, Ligroin, und Schwefelkohlenstoff ist es wenig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigäther sehr leicht löslich, zeigt Rechtsdrehung, und wird durch kochendes Wasser nicht verändert, durch heisse verdünnte Säuren aber ziemlich glatt verseift. Da das Pentacetat Fehling'sche Lösung nur schwierig (beim Kochen) reducirt, fuchsinschweflige Säure nicht röthet, kein Hydrazon oder Osazon bildet, mit Brom und Chlorphosphor nicht reagirt, durch Kalium-Permanganat oder -Bichromat aber allmählich verbrannt wird, so enthält es offenbar keine Aldehydgruppe mehr, vielmehr dürfte seine Constitution eine der beiden folgenden sein:

$$\begin{array}{l} CH_2O(C_2H_3O) \\ | \\ CHO(C_2H_3O) \\ | \\ CH \\ | \\ CHO(C_2H_3O) \\ | \\ CHO(C_2H_3O) \\ | \\ CHO(C_2H_3O) \end{array} \quad \text{(O-Brücke von CH zum letzten CH)} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CHO(C_2H_3O) \\ | \\ CHO(C_2H_3O) \\ | \\ CH \\ | \\ CHO(C_2H_3O) \\ | \\ CH(O.C_2H_3O_2)_2. \end{array}$$

Galaktose-Dibutyrat, $C_6H_{10}(C_4H_7O)_2O_6$, stellte Berthelot dar, und fand es der entsprechenden Verbindung der d-Glykose sehr ähnlich.

Galaktose-Pentabenzoat, $C_6H_7(C_7H_5O)_5O_6$, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 165°, ist rechtsdrehend, und wird stets gemischt mit gelblichen Tröpfchen einer amorphen Modification vom Schmelzp. 82° erhalten (Skraup, M. 10, 389; Sorokin, J. pr. II, 37, 311; Panormoff, Centr. 91 b., 853).

Weinsäureverbindungen der Galaktose, die jedoch ungenügend charakterisirt sind, stellte Berthelot dar (A. ch. III. 54, 82); Galaktoso-Tetraweinsäure soll $C_{22}H_{30}O_{27}$, Trigalaktoso-Tetraweinsäure $C_{34}H_{46}O_{35}$ sein, und als Formeln der Kalksalze

werden $C_{22}H_{24}Ca_3O_{27} + 5H_2O$ und $C_{34}H_{42}Ca_2O_{35} + 5H_2O$ angegeben.

**Galaktosido-Glykonsäure** (Glykonsäure-Galaktosid), $C_6H_{11}O_6 . C_6H_{11}O_6$, wird nach FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2485), ebenso dargestellt und gereinigt wie die Glykosido-Glykonsäure (s. diese), nur dass man der Mischung anfangs $^1/_3$ Thl. Wasser zusetzt, da sie sonst allzu zähe wird; ihr neutrales Kalksalz $(C_{12}H_{21}O_{12})_2 . Ca$, gleicht völlig jenem der Glykosido-Glykonsäure. Die Säure selbst ist isomer mit der Laktobionsäure (s. diese), und liefert bei der Hydrolyse d-Galaktose und d-Glykonsäure.

**Galaktose-Resorcin** entsteht ebenso wie die Verbindungen der Arabinose, Glykose u. s. f., und gleicht denselben völlig (FISCHER und JENNIGS, B. 27, 1359).

**Galaktose-Phloroglucin** erhielt COUNCLER (B. 28, 26) gemäss der Gleichung

$$3\,C_6H_{12}O_6 + 3\,C_6H_6O_3 = C_{36}H_{38}O_{19} + 8\,H_2O$$

auf die nämliche Weise wie die Glykose-Verbindung; es ist ein amorphes, lebhaft ziegelrothes Pulver, löst sich etwas in Weingeist, färbt sich bei 190° braun, zersetzt sich bei 210°, und ergiebt mit Brom unlösliche Substitutions-Producte.

**Galaktosamin**, $C_6H_{13}NO_5$, wird nach FRANCHIMONT und LOBRY DE BRUYN ganz ebenso wie Glykosamin erhalten, ist jedoch weit unbeständiger als dieses, und verliert schon beim Stehen seiner wässerigen Lösung Ammoniak (Centr. 94, 374).

**Galaktose-Anilid**, $C_{12}H_{17}NO_5$, wird wie das Anilid des Traubenzuckers dargestellt, jedoch nimmt man Alkohol von nur 90 Proc. Es bildet kleine Nadeln oder lange trikline Prismen, löst sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Alkohol von 90 Proc., nicht in Aether, und zeigt in dieser alkoholischen Lösung für $c = 2{,}2893$ $d^{20}_{4} = 0{,}8366$, bezw. $c = 3{,}0989$ $d^{20}_{4} = 0{,}8334$, $\alpha_D = -31{,}33°$ bezw. $-31{,}44°$, und in absolut methylalkoholischer für $c = 1{,}6991$ und $d^{20}_{4} = 0{,}7997$ $\alpha_D = -33{,}12°$; es wirkt langsam reducirend, giebt mit Brom Galaktose und Tribomanilin, und mit heissen Alkalien Anilin, Milchsäure und andere Zersetzungsproducte (SOROKIN, B. 19, 513 und 20, B. 783; J. pr. II, 37, 291). Seine Constitution ist nach STRAUSS (B. 27, 1287) $CH_2OH.(CHOH)_4.CH{=}N.C_6H_5$, und mit Blausäure liefert es das Nitril der Anilido-Galaktosecarbonsäure (s. unten).

**Galaktose-p-Toluid**, $C_6H_{12}O_5 . N . C_7H_7$, bildet sich auf dieselbe Weise, krystallisirt in gelblichen, in Alkohol wenig lös-

lichen Nadeln vom Schmelzp. 139°, und zeigt in Alkohol von 50 Proc., für $p = 0{,}6167$, $\alpha_D = -33{,}99°$, und in absolutem Methylalkohol, für $p = 0{,}9832$, $\alpha_D = -10{,}91°$. Blausäure führt es nach SKRAUP (a. a. O.) in das Nitril der Toluido-Galaktose-carbonsäure über (s. unten). Mit o-Toluidin entsteht keine krystallisirte Verbindung (SOROKIN, a. a. O.)

Galaktose-Oxim, $C_6H_{13}NO_6$. Diese, zuerst von RISCHBIETH (B. 20, 2673) dargestellte Verbindung, erhält man nach JACOBI (B. 24, 698) am besten direct aus Galaktose und Hydroxylamin wie jene der d-Glykose. Sie bildet schöne weisse Krystalle vom Schmelzp. 175°, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem und in Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether, und zeigt für $p = 5{,}106$, sogleich nach dem Lösen etwa $\alpha_D^{20} = +20°$, nach 20 Stunden constant $\alpha_D = +15°$. Der Abbau dieses Oxims kann nach WOHL (B. 24, 995) ebenso wie jener des d-Glykosoxims erfolgen.

Galaktose-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5 . N_2H . C_6H_5$, scheidet sich aus einer Mischung von 5 g Galaktose, 3 g Wasser und 5 g Phenylhydrazin innerhalb einer Stunde als dicker Brei aus, und krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 158°, die sich in 10 Thln. heissem Alkohol und 50 Thln. kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, nicht aber in Aether lösen. Die Verbindung ist linksdrehend, $\alpha_D^{20} = -21{,}6°$ für $p = 2$, und zwar wird dieser Werth mittelst frisch bereiteter Galaktoselösung bei 17,5° C. nach fünf Stunden, jedoch nicht völlig erreicht (die Reaction verläuft also nicht quantitativ), mittelst 24 Stunden gestandener Lösung, die keine Birotation mehr besitzt, aber auch erst in fünf Stunden, d. h. in Wirklichkeit langsamer. Das Hydrazon selbst besitzt keine Birotation; rauchende Salzsäure (5 Vol.) in eiskalter Lösung zerlegt es binnen ein bis zwei Stunden glatt in Galaktose und Phenylhydrazin (FISCHER, B. 20, 821; FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566; JACOBI, A. 272, 170 und N. Z. 29, 271).

Galaktose-Bromphenylhydrazon, $C_{12}H_{17}BrN_2O_5$, schmilzt nach NAUMANN bei 168°, und ist in kaltem Wasser und in Aether unlöslich.

Ein Galaktose-Diphenylhydrazon vom Schmelzp. 157° erwähnt STAHEL (A. 258, 242).

Galaktose-p-Hydrazinodiphenyl krystallisirt nach MÜLLER (B. 27, 3105) nur schwierig in Sternen farbloser Nadeln.

die bei 157 bis 158° unter Zersetzung schmelzen, und sich nur wenig in heissem Wasser lösen.

Galaktose-Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, stellte zuerst FISCHER dar, (B. 17, 579). Es krystallisirt in derben, gelben Nadeln, die sich in kaltem Wasser, Aether, Benzol und Chloroform wenig, in Aether, sowie in heissem Wasser und Alkohol ziemlich, und in Weingeist von 60 Proc. leicht lösen, und zeigt, in Eisessig gelöst, bei $c = 1$ bis 4 noch keine merkliche Rotation, bei hoher Concentration aber Linksdrehung (FISCHER, B. 20, 821 und 23, 385; FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566). Auf den Schmelzpunkt sind Reinheit der Substanz und Art des Erhitzens von besonders erheblichem Einflusse; unreines Osazon schmilzt schon bei 171 bis 174° (SCHEIBLER, N. Z. 13, 85; KOCH, a. a. O.; TOLLENS u. KENT, Z. 35, 39), das reine Product sintert bei 180 bis 182°, schmilzt langsam erhitzt unter Bräunung bei 188 bis 191°, und rasch erhitzt bei 193 bis 194° (FISCHER, B. 20, 821; TOLLENS, B. 20, 1004; KÖHLER, N. Z. 24, 291), und für besonders sorgfältig gereinigte Substanz steigt der Schmelzp. auf 196 bis 197° (FISCHER und TAFEL, B. 20, 3390; BEYTHIEN und TOLLENS, Z. 39, 917). Dass der wahre Schmelzp. bei 146° liegen soll, und die höheren Angaben besonderen Modificationen des Osazones entsprächen (BROWN u. MORRIS, S. 1890, 57), scheint ebenso irrthümlich zu sein, wie die Berufung auf das von SKRAUP beobachtete analoge Verhalten des Traubenzuckers, da SKRAUP das Hydrazon und nicht das Osazon in zweierlei Formen erhielt. Durch Zink und Essigsäure wird das Osazon der Galaktose zu einer dem Isoglykosamin analogen Base reducirt; concentrirte Salzsäure (10 Thle.) führt es bei 20° C. binnen 30 Minuten in das Oson über (FISCHER, B. 20, 821; 22, 87).

Galaktose-o-Diamidobenzol, $C_6H_4<^{NH}_{NH}>C_6H_{10}O_5$, wird wie die entsprechende Verbindung des Traubenzuckers gewonnen; es schmeckt bitter, ist sehr beständig, krystallisirt in Warzen weisser Nadeln vom Schmelzp. 246°, ist in Wasser und Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich, wirkt nicht reducirend, und zeigt in Salzsäure gelöst Rechtsdrehung. Das Chlorhydrat enthält 1½ Mol. Krystallwasser und ist in Wasser leicht, in Salzsäure wenig löslich; das Bromhydrat ist krystallwasserfrei (GRIESS und HARROW, B. 20, 3111).

Galaktose-$\gamma$-Diamidobenzoësäure,

$$C_6H_3(COOH)<^{NH}_{NH}>C_6H_{10}O_5 + 1\,H_2O,$$

bildet weisse Nadeln, und verliert das Krystallwasser bei 110° (GRIESS und HARROW, a. a. O.).

Amidoguanidin und Galaktose liefern nach WOLFF (B. 28. 160; Z. 45, 116) eine schön krystallisirte, in Wasser leicht lösliche, jener der d-Glykose sehr ähnliche Doppelverbindung.

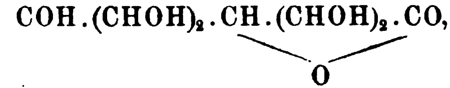
Cyanhydrin. Lässt man 30 g Galaktose mit 6 g Wasser, der äquivalenten Menge Blausäure von 50 Proc., und einigen Tropfen Ammoniak stehen, so scheiden sich schon nach sechs bis acht Stunden weisse Nadeln des Amides der α-Galaktosecarbonsäure ab, welches man rein erhalten kann, wenn man nach 12 Stunden 1 Vol. Wasser zusetzt, gut durchschüttelt, und die Lauge sofort auf Thonplatten absaugt. Man braucht jedoch nur einen kleinen Theil des Amides als solches abzuscheiden; man erwärmt es mit frisch bereiteter Kalkmilch am Wasserbade bis kein Ammoniak mehr entweicht, rührt das krystallisirte basische Kalksalz mit kaltem Wasser an, zersetzt es vorsichtig mit Oxalsäure, und kocht das Filtrat mit Bleicarbonat, worauf sich beim Erkalten reines α-galaktosecarbonsaures Blei ausscheidet. Nun zersetzt man die Hauptmenge des Reactionsproductes aus Galaktose und Blausäure direct mit Kalkmilch, verfährt dann weiter wie oben, dampft das Filtrat, welches das Bleisalz enthält, zum Syrup ein, und verrührt in diesen das vorher gewonnene reine Bleisalz; nach ein bis zwei Tagen ist dann die Bleiverbindung völlig auskrystallisirt, worauf man sie absaugt, abpresst, umkrystallisirt, und sodann mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Verdunstet man das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure, so krystallisirt die reine α-Galaktosecarbonsäure, dampft man es am Wasserbade ein, so erhält man ein Gemisch der Säure und ihres Laktones (KILIANI, B. 21, 915 und 22, 385; MAQUENNE, C. r. 106, 286).

Entgegen den Carbonsäuren anderer Zucker ist die **α-Galaktosecarbonsäure** oder **α-Galaheptonsäure**, $C_7H_{14}O_8$, auch in **freiem Zustande** beständig; sie bildet weisse Nadeln, die 10 bis 15 Proc. im Vacuum und über Schwefelsäure entweichendes Krystallwasser enthalten und wasserfrei bei 145° schmelzen, ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol fast gar nicht löslich, zeigt kein Drehungsvermögen, und verliert beim Schmelzen anscheinend 2 Mol. Wasser, indem ein amorpher, beim Anwärmen mit Wasser nicht mehr krystallisirender Rückstand verbleibt. Verdampft man die wässerige Lösung zum Syrup, oder kocht sie eine Stunde lang, so entsteht das Lakton $C_7H_{12}O_7$; es krystallisirt

in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 149°, und liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung nach FISCHER (B. 23, 936) α-Galaheptose und weiterhin α-Galaheptit $C_7H_{14}O_7$ (siehe diese). Das neutrale Kalksalz der α-Galaktosecarbonsäure ist amorph, das basische krystallinisch; $(C_7H_{13}O_8)_2.Ba$ bildet weisse, in Wasser schwer, in Alkohol gar nicht lösliche Nadeln, und ist schwach rechtsdrehend (MAQUENNE, a. a. O.), $C_7H_{13}KO_8 + \frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt in weissen Prismen und wird bei 110° wasserfrei; das Bleisalz fällt in Form feiner weisser Nadeln aus, die sich in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht lösen. Das Amid $C_7H_{15}NO_7$ scheidet sich, wie bereits erwähnt, bei mehrtägigem Stehen des Galaktose-Blausäure-Gemisches in schönen weissen Nadeln vom Schmelzp. 194° ab, ist in Wasser und Alkohol schwer, in heisser Essigsäure leicht löslich, und wird beim Kochen mit Wasser ziemlich glatt verseift.

Bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor liefert die α-Galaktosecarbonsäure normales Heptolakton und etwas normale Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$, bei der Oxydation Carboxygalaktonsäure $C_7H_{12}O_9$, d. i. α-Gala-Pentoxypimelinsäure. Behufs Darstellung derselben digerirt man 1 Thl. α-galaktosecarbonsauren Kalk mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 bei 50° einige Stunden im Wasserbade, concentrirt nach 24 Stunden vorsichtig, indem man unter Wasserzusatz eindampft bis alle Salpetersäure verjagt ist, löst in Wasser, fällt den Kalk genau mit Essigsäure, neutralisirt mit Kali, versetzt das concentrirte Filtrat mit viel Essigsäure, und rührt stark um; binnen 24 Stunden krystallisirt dann das saure Kaliumsalz, das man in das Cadmiumsalz überführt (s. unten), welches mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt die freie Säure liefert. Die Carboxygalaktonsäure $C_7H_{12}O_9$ oder $COOH.(CHOH)_5.COOH$, krystallisirt in mikroskopischen Tafeln und Prismen vom Schmelzp. 171°, sintert bei 168°, ist in Wasser wenig löslich, und wirkt nicht reducirend; die neutralen Alkalisalze sind amorph, $C_7H_{11}NaO_9$ bildet weisse Warzen, $C_7H_{11}KO_9 + 1\frac{1}{2}HNaO$ seidenglänzende, in Alkohol unlösliche, mit Wasser leicht stark übersättigte Lösungen ergebende Nadeln; $C_7H_{10}CdO_9 + 2H_2O$ wird aus der, mit Kali neutralisirten Lösung des sauren Kaliumsalzes, auf Zusatz von Cadmiumnitrat, in Warzen feiner Nadeln abgeschieden, ebenso $C_7H_{10}BaO_8 + 3H_2O$ auf Zusatz von Chlorbaryum; das Bleisalz bildet weisse Krystalle, die sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösen (KILIANI, B. 22, 521).

Wenn man die oben beschriebene Oxydationsmischung nicht eindampft, sondern sofort über Aetzkalk eindunsten lässt, so scheiden sich nach einigen Tagen Kryställe der Formel $C_7H_{10}O_7$ aus, welche das Lakton einer Aldehydsäure $C_7H_{12}O_8$ oder $COH.(CHOH)_5.COOH$, darstellen, die KILIANI Aldehydgalaktonsäure nannte (B. 32, 1385). Das Lakton krystallisirt in grossen farblosen Prismen oder Tafeln, die bei 190° unter Gelbfärbung sintern, bei 205° schmelzen, löst sich in 3 Thln. heissem Wasser, reagirt neutral, wirkt stark reducirend, giebt ein Hydrazon $C_{13}H_{16}N_2O_6$, welches schwer lösliche Wärzchen mikroskopischer Säulen vom Schmelzp. 166° bildet, und wird durch Bromwasser quantitativ zu Carboxygalaktonsäure oxydirt. Die Constitution desselben ist vermuthlich



also analog jener des Anhydrides der Glykuronsäure. — Die Nitrile der Anilido- und Toluido-α-Galaktosecarbonsäure entstehen durch Einwirkung von Blausäure auf Galaktose-Anilid bezw. -Toluid, und bilden weisse, bei 138° bezw. 145° schmelzende Krystalle der Formeln $C_{18}H_{18}N_2O_5$ bezw. $C_{14}H_{20}N_2O_5$; die Phenylhydrazide der entsprechenden Säuren schmelzen bei 203° bezw. 206° (STRAUSS, B. 27, 1287).

Eine zweite Galaktosecarbonsäure, die β-Galaheptonsäure, entsteht nach FISCHER und MORRELL (B. 27, 352) neben der von KILIANI beobachteten, ist aber bisher noch nicht näher beschrieben. Bei der Oxydation ergiebt sie eine optisch active Pentoxypimelinsäure, die β-Gala-Pentoxypimelinsäure, bei der Reduction die β-Galaheptose; aus der β-Galaheptonsäure lässt sich durch Umlagerung leicht die α-Galaheptonsäure gewinnen, und dieser Vorgang ist vermuthlich auch umkehrbar (FISCHER, B. 27, 3194 und 3198).

Kalium-Galaktosat erhält man nach FUDAKOWSKY (a. a. O.) quantitativ, wenn man eine heiss gesättigte, absolut alkoholische Lösung von Galaktose mit alkoholischem Kali versetzt; eine ähnliche Natriumverbindung, sowie ein krystallisirtes Doppelsalz von Galaktose und Kochsalz soll ebenfalls existiren.

Baryum-Galaktosat, $(C_6H_{11}O_6)_2.Ba + BaO$, erhielt FUDAKOWSKY aus absolut alkoholischer Galaktose-, und methylalkoholischer Baryt-Lösung, in Form eines weissen amorphen Niederschlages.

Blei-Galaktosat. Eine weisse, sich beim Erhitzen röthende Bleiverbindung wird aus verdünnter wässeriger Galaktoselösung durch Bleizucker theilweise, durch ammoniakalischen Bleiessig quantitativ ausgeschieden (BERTHELOT; FUDAKOWSKY, a. a. O.); 1 Thl. Galaktose in 1 Vol. absolutem Alkohol gelöst, giebt mit 1 Thl. Bleiessig ebenfalls eine schwere weisse Fällung (MEYER, B. 17, 685).

Glykosidartige Verbindungen. Das Vorkommen derselben, z. B. des Digitonins, ist bereits weiter oben erwähnt worden.

**6. Nachweis und Bestimmung der Galaktose.**

Zum qualitativen Nachweise der Galaktose kann, falls es gelingt sie rein abzuscheiden, die charakteristische Krystallisation in sechseckigen Sternen, andernfalls die Entstehung von Schleimsäure bei der Oxydation, die Abscheidung des schwer löslichen Hydrazones, sowie das mikroskopische Bild des krystallisirten Osazones dienen, welches sich z. B. von jenem des d-Glykosazons in auffälliger Weise unterscheidet (MAQUENNE, C. r. 112, 799), und namentlich auch in vierprocentiger Eisessig-Lösung noch kein wahrnehmbares Drehungsvermögen besitzt (FISCHER, B. 23, 385); auch erhält man nach der, schon wiederholt erwähnten Methode MAQUENNE's, aus 1 g Galaktose nur 0,23 g Osazon, während z. B. 1 g Traubenzucker 0,32 g ergiebt. Die Reductionserscheinungen stimmen mit jenen der Glykose fast durchaus überein, und liefern daher kein qualitativ brauchbares Merkmal; mit Phloroglucin und Salzsäure findet keine Reaction statt (WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848), ebenso wenig mit fuchsinschwefliger Säure (ERWIG und KÖNIGS, B. 22, 2207). VILLIERS und FAYOLLE (C. r. 119, 75) beobachteten jedoch Röthung der Fuchsinlösung, wenn diese ohne jeden Ueberschuss schwefliger Säure allmählich entfärbt und unter Luftabschluss aufbewahrt worden war. Mit Brenztraubensäure und $\beta$-Naphtylamin verbindet sich die Galaktose nicht (DOEBNER, B. 27, 354).

Bei der quantitativen Bestimmung reduciren nach SOXHLET 0,5 Galaktose in einprocentiger Lösung 98 ccm unverdünnter und 94 ccm vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung; das Reductionsverhältniss wird durch Verdünnung erniedrigt, durch Kupferüberschuss erhöht, jedoch in geringerem Grade als das der Glykose. Je 50 ccm FEHLING'scher Lösung werden gerade reducirt: nach SOXHLET durch 0,2551 g, nach MEYER (B. 17, 685)

durch 0,2552 g, nach BAUER (J. pr. II, 30, 367) durch 0,2597 g, nach HAEDICKE und TOLLENS (Z. 37, 19) durch 0,2606 g Galaktose in einprocentiger Lösung. Arbeitet man nach der Vorschrift ALLIHN's, so ergiebt eine Kochzeit bis sieben Minuten nur geringe, eine solche von 7 bis 30 Minuten aber sehr bedeutende Differenzen (J. pr. II, 22, 72); bei genauer Einhaltung einer Kochdauer von drei bis vier Minuten entsprechen nach STEIGER (F. 28, 444):

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mg Kupfer . . . | 49,9 | 73,1 | 94,8 | 120,2 | 142,4 | 165,4 | 188,7 |
| „ Galaktose . . | 25,0 | 37,5 | 50,0 | 62,5 | 75,0 | 87,5 | 100,0 |
| „ Kupfer . . . | 211,2 | 237,7 | 254,0 | 277,5 | 297,6 | 316,4 | 335,0 |
| „ Galaktose . . | 112,5 | 125,0 | 137,5 | 150,0 | 162,5 | 175,0 | 187,5 |
| „ Kupfer . . . | 354,0 | 375,0 | 393,6 | 411,8 | 434,5 | | |
| „ Galaktose . . | 200,0 | 212,5 | 225,0 | 237,5 | 250,0. | | |

Zwischen diese Werthe kann im geraden Verhältnisse zur vorhandenen Differenz interpolirt werden. — Bei Anwendung OST'scher Lösung findet man gewichtsanalytisch, bei 6 bis 20 Minuten Kochzeit, für 50 mg Galaktose 143,5 bis 145,2 mg Kupfer. und maassanalytisch werden 50 ccm Kupferlösung durch 117 mg Galaktose eben entfärbt; bei genau 10 Minuten Kochdauer entsprechen gewichtsanalytisch:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mg Kupfer . . . | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 |
| „ Galaktose . . | 17,4 | 20,8 | 24,2 | 27,6 | 31,1 | 34,5 | 38,0 | 41,4 |
| „ Kupfer . . . | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 | 190 | 200 |
| „ Galaktose . . | 44,8 | 48,3 | 51,8 | 55,4 | 59,0 | 62,7 | 66,4 | 70,3 |
| „ Kupfer . . . | 210 | 220 | 230 | 240 | 250 | 260 | 270 | 280 |
| „ Galaktose . . | 74,3 | 78,3 | 82,4 | 86,6 | 91,2 | 95,9 | 100,7 | 106,1 |
| „ Kupfer . . . | 290 | 298,7 | | | | | | |
| „ Galaktose . . | 112,0 | 117,0. | | | | | | |

Von KNAPP'scher Lösung werden, nach SOXHLET, 100 ccm durch 245 mg Galaktose in halbprocentiger, und durch 242 mg in einprocentiger Lösung reducirt; 100 ccm SACHSSE'scher Lösung erfordern 438 bezw. 442 mg Galaktose; demnach reducirt 1 g dieser Zuckerart in einprocentiger Lösung 413 ccm KNAPP'scher und 236 ccm SACHSSE'scher Lösung. BAUER (a. a. O.) fand für letztere 229,5 ccm.

Eine Methode, um die Galaktose aus dem Gewichte der bei ihrer Oxydation entstehenden Schleimsäure zu bestimmen, erdachten TOLLENS (A. 227, 223; Z. 36, 221) und CREYDT (B. 19, 3115; Z. 37, 153). Man bringt 5 g Galaktose, bezw. die 5 g Trockensubstanz entsprechende Menge der zu prüfenden Substanz.

nebst 60 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 in ein Becherglas von etwa 60 mm Bodendurchmesser, dampft die etwa 25 mm hohe Flüssigkeitsschichte am Wasserbade unter Umrühren genau auf $^1/_3$ ihres Volumens ab, rührt nach völligem Erkalten 0,5 g trockene reine Schleimsäure ein, verdünnt mit 100 ccm Wasser, lässt ein bis zwei, besser aber zwei bis drei Tage unter öfterem Umrühren (alle 8 bis 12 Stunden) stehen, sammelt dann die ausgefallene Schleimsäure auf einem trockenen gewogenen Filter, wäscht zweimal mit je 5 ccm Wasser von nicht mehr als 20° C. vorsichtig aus, trocknet bei 100°, und wägt; nach Abzug der behufs Anregung der Krystallisation zugesetzten 0,5 g Schleimsäure, entsprechen je 77,4 Thle. derselben 100 Thln. Galaktose.

Dieses Verfahren ist namentlich zur quantitativen Bestimmung sogen. Galaktose-liefernder Gruppen in Zuckerarten, Kohlenhydraten, etc., sehr brauchbar; zu bemerken ist jedoch, dass die Anwesenheit grosser Mengen fremder organischer Stoffe die Abscheidung der Schleimsäure häufig stört, oft sogar gänzlich hindert.

## O. Die Links-Galaktose (l-Galaktose).

Die l-Galaktose, $C_6H_{12}O_6$, ist von FISCHER und HERTZ (B. 25, 1247) auf synthetischem Wege erhalten worden, und zwar aus dem, durch Reduction des Schleimsäure-Laktones mittelst Natriumamalgam entstehenden Laktone der i-Galaktonsäure (siehe weiter unten); entweder kann man diese Säure mittelst des Strychninsalzes in ihre beiden Componenten spalten, und das Lakton der l-Galaktonsäure (siehe unten) zu l-Galaktose reduciren, oder man reducirt unmittelbar das Lakton der i-Galaktonsäure zu i-Galaktose, und versetzt diese in alkoholische Gährung, wobei die l-Galaktose unverändert zurückbleibt. Bei Anwendung letzterer Darstellungsweise braucht man nicht von reinem i-Galaktonsäurelaktone auszugehen, sondern es genügt das Rohproduct (siehe unten) zu reduciren, den Zucker mittelst Alkohol von den vorhandenen Natriumsalzen zu trennen, die alkoholische Lösung zu verdunsten, den Syrup in 10 Thln. Wasser zu lösen, und fünf bis sechs Tage mit Bierhefe bei 30° C. gähren zu lassen. Aus der filtrirten, mit Knochenkohle entfärbten, zum Syrup eingedickten Lösung krystallisirt der Zucker binnen 12 bis 15 Stunden aus; man wäscht mit Methylalkohol, entfärbt nochmals mit Knochenkohle in verdünnter wässeriger Lösung, concentrirt diese zum

Syrup, lässt 10 bis 12 Stunden stehen, verreibt die Krystalle mit Methylalkohol, löst sie in viel absolutem Alkohol, lässt die bis zur beginnenden Trübung eingeengte Lösung erkalten (wobei sich Aschenbestandtheile abscheiden), wiederholt dieses nach Bedarf mehrmals, und krystallisirt zuletzt aus Alkohol um.

Die reine l-Galaktose bildet schöne weisse Krystalle vom Schmelzp. 162 bis 163°, die sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in absolutem Alkohol, und fast gar nicht in Methylalkohol lösen, und besitzt Linksdrehung, in zehnprocentiger wässeriger Lösung, acht Minuten nach dem Auflösen $\alpha_D = - 120°$, und als constanten Werth annähernd $\alpha_D = - 73,6$ bis $74,7°$. Sie ist vollkommen gährungsunfähig (FISCHER und THIERFELDER, B. 27. 2031). Bei der Oxydation entsteht zunächst l-Galaktonsäure, $C_6H_{12}O_7$, welche aber, ebenso wie ihr rechtsdrehendes Lakton, bisher nicht rein gewonnen wurde; ihr Kalksalz krystallisirt in fünfseitigen Tafeln, löst sich in 2 Thln. heissem Wasser, und zeigt, wenn man 0,2 g mit 4 ccm Salzsäure 30 Minuten im Einschlussrohre am Wasserbade erwärmt, nach dem Abkühlen Rechtsdrehung (etwa $+ 2,71°$ im 100 mm-Rohre), die aber mindestens zum Theil auf Rechnung des entstehenden Laktones zu setzen ist; im Uebrigen gleichen das Kalksalz, das Cadmiumsalz, das Hydrazid u. s. f., der l-Galaktonsäure völlig jenen der d-Galaktonsäure, und nur das Strychninsalz zeichnet sich durch weit grössere Löslichkeit in Wasser aus. Bei weiterer Oxydation giebt die l-Galaktose, sowie die l-Galaktonsäure, gewöhnliche Schleimsäure; durch Reduction der l-Galaktose erhält man Dulcit. Das Hydrazon der l-Galaktose bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle vom Schmelzp. 158 bis 160°, und ist in wässeriger Lösung rechtsdrehend, $\alpha_D = + 21,6°$; das bei 192 bis 195° unter Zersetzung schmelzende Osazon gleicht völlig dem der d-Galaktose und zeigt in verdünnter Lösung keine wahrnehmbare Rotation.

## P. Die inactive Galaktose (i-Galaktose).

Die i-Galaktose, $C_6H_{12}O_6$, ist von FISCHER und HERTZ (B. 25, 1247) durch Reduction des Laktones der i-Galaktonsäure (siehe unten) erhalten worden. Um sie darzustellen, reducirt man eine schwach angesäuerte zehnprocentige kalte wässerige Lösung des reinen Laktones mit Natriumamalgam (9 Thln.), übersättigt das Filtrat mit Natron, um Reste Lakton in die Säure zu

verwandeln, neutralisirt nach 15 Minuten genau mit Schwefelsäure, setzt heissen absoluten Alkohol zu bis die Lösung 85 Proc. desselben enthält, filtrirt sie nach dem Erkalten von den Natriumsalzen ab, laugt aus letzteren, durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, die Reste Zucker aus, und wiederholt dieses im Bedarfsfalle mehrmals; die vereinigten alkoholischen Filtrate werden concentrirt, und die ausgeschiedenen Krystalle mit Methylalkohol verrieben und gewaschen, worauf man den Zucker durch Lösen in viel absolutem Alkohol und Verdunsten der Lösung bis zur beginnenden Trübung von den Resten Asche befreit, und das alkoholische Filtrat einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen lässt.

Die i-Galaktose, die wie es scheint eine racemische Verbindung ist, bildet harte farblose Krystallkuchen, schmilzt bei 140 bis 142°, ist optisch inactiv, und wird von Bierhefe nur zur Hälfte vergohren, indem l-Galaktose unangegriffen zurückbleibt. Das Hydrazon krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 158 bis 160° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem aber sehr wenig löslich sind; setzt man daher der kalten concentrirten wässerigen Lösung der i-Galaktose Phenylhydrazin zu, so scheidet sich das Hydrazon fast sofort als dicker Krystallbrei aus. Das Osazon der i-Galaktose schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 206°, und dürfte identisch mit dem oben erwähnten Osazone jener Zuckerart $C_6H_{12}O_6$ sein, die FISCHER und TAFEL (B. 20, 3390) bei der Oxydation des Dulcits mit Brom erhielten; die von CARLET (C. r. 51, 137) und von FUDAKOWSKY (B. 11, 1069) durch Oxydation von Dulcit mit Salpetersäure bezw. Kaliumpermanganat gewonnene inactive Zuckerart $C_6H_{12}O_6$, ist daher möglicherweise ebenfalls i-Galaktose gewesen (neben einer isomeren Ketose?).

Die i-Galaktonsäure erhält man durch Reduction des Diäthyläthers, besser und in grösserer Menge aber durch Reduction des Laktones der Schleimsäure. Man löst 150 g reine Schleimsäure in 60 Thln. kochendem Wasser, concentrirt auf 1.5 Liter, trägt in die erkaltete, filtrirte, schwach angesäuerte und auf 0° abgekühlte Lösung des Laktones, unter gutem Umschütteln allmählich 100 g 2,5-procentiges Natriumamalgam ein, und fährt hiermit fort, bis die intermediär gebildete Aldehydsäure wieder verschwunden ist, und 1 ccm der Flüssigkeit etwa 5 ccm FEHLING'sche Lösung reducirt; von da ab lässt man die Flüssigkeit schwach alkalisch, und neutralisirt nur von Zeit zu Zeit, bis nach

sieben Stunden etwa 2 bis 2,5 kg Natriumamalgam verbraucht sind, und 12 ccm Flüssigkeit 1 ccm FEHLING'sche Lösung nicht mehr völlig reduciren. Man neutralisirt nunmehr das Filtrat mit Schwefelsäure, concentrirt bis zur Krystallisation des Natriumsulfates, setzt dem Filtrate 50 g Schwefelsäure und sodann 7 Vol. heissen Alkohol von 96 Proc. zu, filtrirt nach dem Erkalten vom Natriumsulfate und Resten von Schleimsäure ab, verdunstet den Alkohol, kocht 30 Minuten mit überschüssigem Baryumcarbonat. und concentrirt die abfiltrirte Lösung; beim Erkalten erstarrt sie zu i-galaktonsaurem Baryum, das man auf porösem Thone absaugt, und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Durch Zerlegen der wässerigen Lösung dieses Salzes mit Schwefelsäure erhält man die freie i-Galaktonsäure $C_6H_{12}O_7$, die aber unbeständig ist, so dass beim Eindampfen ein farbloser, optisch inactiver Syrup hinterbleibt, der eine Mischung der Säure und ihres Laktones $C_6H_{10}O_6$ enthält. Um das letztere rein zu gewinnen, löst man den Syrup in $^1/_3$ Thl. heissem Wasser, saugt die, beim Abkühlen schon nach wenigen Stunden ausfallenden Krystalle, nach einigen Tagen sorgfältig mit der Pumpe ab, wäscht sie mit Alkohol und dann mit Aceton, löst durch rückfliessendes Kochen mit Aceton, und lässt das auf $^1/_3$ seines Volumens eingedickte Filtrat erkalten. Das Lakton $C_6H_{10}O_6$ krystallisirt in warzigen Aggregaten kleiner Prismen vom Schmelzp. 122 bis 125°, reagirt neutral, ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aceton uud Essigäther sehr wenig löslich, giebt bei der Reduction i-Galaktose, bei der Oxydation Schleimsäure, und liefert beim Kochen mit Alkalien und Erdalkalien oder deren Carbonaten, die Salze der i-Galaktonsäure: $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ba + 2^1/_2 H_2O$ krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in kugeligen Aggregaten sehr feiner, biegsamer Nadeln, die bei 140° noch nicht wasserfrei werden, über 140° aber sich zersetzen; $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca + 2^1/_2 H_2O$ fällt aus der concentrirten wässerigen Lösung langsam als farbloses Pulver mikroskopischer Prismen aus, löst sich, einmal fest abgeschieden, erst in 40 bis 45 Thln. heissem Wasser (während die optisch-activen Componenten nur 2 Thle. erfordern), und krystallisirt, wie viele racemische Salze, aus dieser Lösung nur schwierig und bei starkem Eindampfen; $(C_6H_{11}O_7)_2 . Cd + H_2O$, erhält man, durch Kochen des Laktones mit Cadmiumhydroxyd und starkes Concentriren der Lösung, in kugeligen Aggregaten verwachsener Nadeln, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen; eine basische Cadmium-

verbindung, aus der Kohlensäure wieder die neutrale zurückbildet, entsteht beim Kochen mit viel überschüssigem Cadmiumhydroxyd; ein Bleisalz wird aus der heissen Lösung des Laktones durch Bleiessig gefällt. Das Hydrazid, $C_{12}H_{18}N_2O_6$, scheidet sich, bei einstündigem Kochen einer 20 procentigen Lösung des Laktones mit 1 Thl. Phenylhydrazin am Wasserbade, während des Erkaltens ab, und krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in Sternen weisser Nadeln, die rasch erhitzt, bei 205° unter Zersetzung schmelzen.

Die Zerlegung der i-Galaktonsäure in ihre Componenten kann ebenso wie jene der i-Mannonsäure geschehen. Man kocht 20 g Lakton mit 600 ccm Alkohol von 70 Proc. und 50 g Strychnin eine Stunde, verdampft aus dem Filtrate unter Wasserzusatz den Alkohol, und concentrirt die vom überschüssigen Strychnin abfiltrirte Flüssigkeit zum Syrup; dieser scheidet in zwei Krystallisationen das d-galaktonsaure Strychnin ab, während das l-galaktonsaure Salz im Syrup verbleibt. Man zersetzt die Salze mit Barytwasser, entfernt das Strychnin durch Ausziehen mit Aether, den Baryt durch genaues Fällen mit Schwefelsäure, kocht das eingeengte Filtrat mit Calciumcarbonat, und concentrirt nochmals; das d-galaktonsaure Salz krystallisirt hierbei mit einer gewissen Menge i-Salz zusammen, kann aber, infolge seiner viel grösseren Löslichkeit, durch Auskochen mit 2 Thln. Wasser leicht von letzterem getrennt, und in krystallisirter Form rein gewonnen werden.

## Q. Die d-Talose.

Die d-Talose, $C_6H_{12}O_6$, welche zur d-Galaktose im nämlichen Verhältnisse steht, wie die d-Mannose zum Traubenzucker, ist von Fischer (B. 24, 3622) durch Reduction des Laktones der d-Talonsäure (siehe unten) mit Natriumamalgam erhalten worden, und zwar bisher bloss in Gestalt eines farblosen, nach Fischer und Thierfelder (B. 27, 2031) völlig gährungsunfähigen Syrups; ihr Hydrazon löst sich leicht in Wasser, ihr Osazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$ ist identisch mit dem Osazone der d-Galaktose, wie dies die Stereoisomerie der beiden Zuckerarten voraussehen lässt.

Die d-Talonsäure, $C_6H_{12}O_7$, entsteht jedenfalls durch Oxydation der d-Talose, ist aber bisher nur durch Umlagerung aus der stereoisomeren d-Galaktonsäure gewonnen worden; als Nebenproduct entsteht hierbei etwas Oxymethyl-Brenzschleimsäure

$CH_2OH.C{=}CH.CH{=}C.COOH$ (Ring über O) oder $C_6H_6O_4$, deren Abspaltung jener der Dehydroschleimsäure aus der Schleimsäure, der Brenzschleimsäure aus der Arabonsäure, und des Furfurols aus den Aldopentosen analog ist (FISCHER, B. 27, 1527). Zur Darstellung der d-Talonsäure erhitzt man 250 g reinen 50 proc. d-Galaktonsäuresyrup mit 125 g Pyridin und einem Liter Wasser in einem Kupfertopfe zwei Stunden auf 150°, kocht das Filtrat mit 125 g reinem Barythydrat bis zur Vertreibung des Pyridins, neutralisirt genau mit Schwefelsäure, kocht das mit Knochenkohle entfärbte Filtrat mit Cadmiumcarbonat und dann mit Cadmiumhydroxyd, concentrirt die filtrirte Lösung, und entfernt das beim Erkalten des Syrups krystallisirende schwer lösliche d-galaktonsaure Cadmium; die Mutterlauge kocht man nochmals mit Cadmiumoxydhydrat, lässt 24 Stunden stehen, fällt aus dem mit Wasser verdünnten Filtrate das Cadmium mittelst Schwefelwasserstoff, vertreibt dessen Ueberschuss, kocht mit kohlensaurem Blei, und fällt heiss mit Bleiacetat. Das unlösliche basische Bleisalz der d-Talonsäure wird abfiltrirt, gewaschen, in warmem Wasser suspendirt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die verdünnte wässerige Lösung kocht man 15 Minuten mit Brucin in geringem Ueberschusse, concentrirt zum Syrup, der in der Kälte bald erstarrt, reinigt die Krystalle des Brucinsalzes durch Verreiben mit absolutem Alkohol, krystallisirt aus heissem Methylalkohol um, zerlegt die wässerige Lösung des reinen Salzes mit Barythydrat, concentrirt die vom Brucin abfiltrirte Lösung, befreit die auskrystallisirende Baryumverbindung durch Auskochen mit absolutem Alkohol von Resten Brucin, zersetzt sie in wässeriger Lösung genau mit Schwefelsäure, und dampft das Filtrat ein.

Die freie d-Talonsäure, $C_6H_{12}O_7$, ist unbeständig, und man erhält daher ein Gemenge von freier Säure und Lakton, $C_6H_{10}O_6$, in Form eines stark linksdrehenden, in heissem Alkohol leicht löslichen Syrups; die Salze mit Ca, Ba, Sr, und Zn sind gummös und in Wasser sehr löslich; $(C_6H_{11}O_7)_2.Cd + H_2O$ krystallisirt dagegen, wenn aus reiner Säure dargestellt, leicht, ist sehr löslich in kaltem Wasser, wird durch Alkohol als Syrup, der bald zu einem Haufwerke feiner Nadeln erstarrt, gefällt, und beginnt schon bei 130° sich unter Gelbfärbung zu zersetzen. Das Brucinsalz bildet glänzende kugelige Aggregate feiner Krystalle, die sich in absolutem Alkohol kaum, in heissem Methyl-

alkohol etwas lösen; das Hydrazid $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$ scheidet sich bei 1½ stündigem Kochen aus der stark concentrirten Flüssigkeit aus, bildet Nadeln vom Schmelzp. 155°, und ist in Wasser leicht löslich, weshalb es sich nicht zur Isolirung der Talonsäure eignet.

Erhitzt man 1 Thl. syrupöse d-Talonsäure mit 1 Thl. Pyridin und 5 Thln. Wasser zwei Stunden auf 150°, so geht sie rasch zu etwa 50 Proc. wieder in d-Galaktonsäure über. Bei der Reduction mit Natriumamalgam giebt die d-Talonsäure, bezw. ihr Lakton, d-Talose und weiterhin d-Talit, bei der Oxydation eine weitere Isomere der Schleimsäure, die d-Taloschleimsäure.

Den d-Talit erhält man nach FISCHER (B. 27, 1527), indem man eine Lösung von d-Talonsäurelakton in 10 Thln. kaltem Wasser, erst in schwach saurer, zuletzt aber in schwach alkalischer Lösung mit 50 Thln. 2,5 procentigen Natriumamalgams reducirt, hierauf nach genauer Neutralisation mit Schwefelsäure bis zur beginnenden Krystallisation concentrirt, in 16 Thln. heissen, absoluten Alkohols eingiesst, das zum Syrup verdunstete Filtrat mit wenig absolutem Alkohol auskocht, und das Filtrat abermals verdunstet. Man gewinnt so den d-Talit als farblosen, schwach süssen Syrup, der sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löst, und in zehnprocentiger wässeriger Lösung im 100 mm-Rohre etwa + 0,23°, und in mit Borax gesättigter schwach alkalischer Lösung etwa — 0,55° dreht. Schüttelt man 1 Thl. des Syrups mit je 2 Thln. Benzaldehyd und 50 procentiger Schwefelsäure, so scheidet sich nach einigen Stunden Tribenzal-d-Talit, $C_6H_8O_6(CH . C_6H_5)_3$ ab; dieser krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, die bei 200° sintern und bei 216° schmelzen, löst sich nicht in Wasser und wenig in heissem Alkohol, und zerfällt beim Kochen mit 50 Thln. fünfprocentiger Schwefelsäure und etwas Alkohol wieder in seine Componenten.

Um d-Taloschleimsäure darzustellen, dampft man reine d-Talonsäure mit 5 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 vorsichtig zum Syrup ein, verdünnt diesen mit Wasser, neutralisirt heiss mit Calciumcarbonat, entfärbt mit Knochenkohle, pulvert das beim Erkalten des Filtrates krystallisirende Kalksalz, trägt es allmählich in eine heisse Lösung der äquivalenten Menge Oxalsäure ein, fällt einen geringen Ueberschuss letzterer genau mit Kalkmilch, concentrirt das Filtrat zum Syrup, nimmt diesen nach einigem Stehen in Aceton auf, verdampft dasselbe, löst die Säure in 30 Thln. Wasser, kocht wieder mit Calciumcarbonat, und

zerlegt das nunmehr farblose krystallisirte Kalksalz abermals wie beschrieben; aus dem eingedickten Filtrate schiessen binnen 12 Stunden farblose Krystalle an, die man durch Verreiben mit kaltem Aceton reinigt, und aus heisser concentrirter Acetonlösung umkrystallisirt.

Die reine d-Taloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, bildet mikroskopische quadratische Blättchen vom Schmelzp. 158°, löst sich leicht in kaltem Wasser und heissem, absolutem Alkohol, ist, wenn rein, in heissem Aceton wenig löslich und in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich, wirkt nicht reducirend, und zeigt Rechtsdrehung, für $p = 3{,}84$ $\alpha_D^{20} = + 29{,}4°$; beim Kochen und Verdampfen der Lösung entsteht ein in Aceton lösliches, wie es scheint linksdrehendes Lakton. Das saure Kaliumsalz bildet einen farblosen, in Wasser sehr löslichen Syrup; das Kalksalz $C_6H_8CaO_{10}$ wird bei 105° wasserfrei, ist in Wasser und heisser verdünnter Essigsäure etwas, in Alkohol gar nicht löslich, und zeigt, wenn man 0,8 g in 5 ccm verdünnter Salzsäure bei 20° C. rasch löst, im 100 mm-Rohre nach 15 Minuten + 3,25°, nach 90 Minuten + 2,35° Drehung, wenn man aber 5 Minuten kocht und dann abkühlt, bloss + 1° Drehung, jedenfalls infolge von Laktonbildung; das Baryum- und das Blei-Salz sind schwere weisse Massen, das Silbersalz ist ein gelblicher, leicht zersetzlicher Niederschlag. Ein nicht näher untersuchter Aethyläther entsteht beim Eindampfen der absolut alkoholischen Lösung der Talonsäure; das Hydrazid scheidet sich schon nach kurzem Kochen am Wasserbade aus, bildet farblose, glänzende, bei 185 bis 190° unter Zersetzung schmelzende Blättchen, und ist in heissem Wasser viel löslicher als das Doppelhydrazid der Schleimsäure.

Erhitzt man d-Taloschleimsäure mit 1 Thl. Chlor- oder Bromwasserstoffsäure einige Stunden auf 150°, so erhält man viel Dehydroschleimsäure; beim dreistündigen Erhitzen mit 2 Thln. Pyridin und 10 Thln. Wasser auf 140°, wird viel gewöhnliche Schleimsäure gebildet.

## R. Die l-Talose.

Von dieser Zuckerart ist bisher nur ein Derivat, die von Fischer und Morrell (B. 27, 382) durch Oxydation der $\beta$-Rhamnohexonsäure gewonnene l-Taloschleimsäure, bekannt.

Zur Darstellung dieser Säure erwärmt man 1 Thl. des die $\beta$-Rhamnohexonsäure und ihr Lakton enthaltenden Syrups mit

2 Thln. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 auf 45 bis 50°, kühlt nach Eintritt der heftigen Reaction ab, lässt 28 Stunden bei 50° stehen, verdünnt mit 1 Vol. Wasser, concentrirt im Vacuum bei 40 bis 50°, löst den Syrup wiederholt in Wasser und dampft ihn im Vacuum ein (um alle Salpetersäure zu entfernen), kocht schliesslich die Lösung desselben in 500 ccm Wasser 15 Minuten mit überschüssigem Calciumcarbonat, und lässt die mit Knochenkohle entfärbte, im Vacuum auf 250 ccm eingeengte Lösung 12 Stunden stehen. Das krystallisirte Rohsalz, von dem die mittelst Alkoholfällung gereinigte Mutterlauge noch mehr ergiebt, wird ebenso gereinigt wie dies für das Kalksalz der d-Taloschleimsäure angegeben wurde. Man zerlegt es mittelst Oxalsäure, verdampft das Filtrat zum Syrup, laugt diesen mit kaltem Aether aus, kocht ihn mit viel heissem Aether auf, und concentrirt, worauf die freie Säure krystallisirt; die Ausbeute ist aber gering, und die Darstellung sehr langwierig, weil zugleich eine syrupöse Laktonsäure entsteht, die sich in Aether leicht löst, und beim Concentriren theilweise wieder in die krystallisirte freie Säure übergeht.

Die l-Taloschleimsäure gleicht der d-Taloschleimsäure in jeder Hinsicht, zeigt aber Linksdrehung, etwa $\alpha_D^{20} = -33,9°$; 0.5976 g des Kalksalzes, gelöst in 3,8 ccm Salzsäure (aus 1 Thl. Säure vom spec. Gewicht 1,19 und 5 Thln. Wasser bereitet), zeigt, sogleich nach dem Lösen im 100 mm-Rohre polarisirt, — 4,35°, nach $1^1/_2$ Stunden — 2,43°, 5 Minuten am Wasserbade erwärmt — 0,2°, und dann 30 Minuten stehen gelassen wieder — 1,0°.

Beim Erhitzen mit Pyridin wird aus der l-Taloschleimsäure, ebenso wie aus der stereoisomeren d-Säure, viel gewöhnliche Schleimsäure gebildet.

Das Hydrazid krystallisirt aus heissem Wasser, worin es leicht löslich ist, in glänzenden gelben Blättchen, die rasch erhitzt bei 185° unter Zersetzung schmelzen, und ist dem Hydrazide der d-Säure sehr ähnlich.

## 8. Die i-Talose.

Von dieser Zuckerart ist bisher ebenfalls nur ein Derivat bekannt, der i-Talit, welchen FISCHER aus Dulcit gewann (B. 27, 1528).

Zur Darstellung desselben oxydirt man eine Lösung von 5 g Dulcit in 100 ccm Eiswasser mit 20 g frisch gefälltem Bleisuper-

oxyd und einer Mischung von 9 ccm rauchender Salzsäure und 9 ccm Wasser, die man binnen 30 bis 40 Minuten in mehreren Portionen zusetzt, worauf man kräftig durchschüttelt, und längere Zeit bei 10 bis 20° C. stehen lässt. Die reducirende Lösung (die primär eine Ketose enthält?) befreit man von Resten Blei mittelst Schwefelsäure, neutralisirt sie fast völlig mit Natron, und reducirt in bekannter Weise mittelst Natriumamalgam. Den zunächst reichlich krystallisirenden Dulcit zieht man mit heissem, absolutem Alkohol aus, und verdunstet diesen; es verbleibt dann der i-Talit als farbloser oder gelblicher, nicht reducirender Syrup, der sich wenig in Aether, leicht in Wasser, Alkohol und heissem Essigäther löst, und (wenn vorher mittelst der Benzalverbindung gereinigt) aus letzterem allmählich in feinen concentrischen Nadeln vom Schmelzp. 66 bis 67° krystallisirt. Die Tribenzalverbindung $C_6H_8O_6(CH . C_6H_5)_3$ bildet feine farblose Nadeln vom Schmelzp. 206°, ist in heissem Alkohol wenig, in Wasser und Aether fast gar nicht löslich, zerfällt beim Kochen mit 50 Thln. fünfprocentiger Schwefelsäure und 5 Thln. Alkohol leicht und vollständig in ihre Componenten, und dient daher mit Vortheil zur Abscheidung und Reindarstelluug des krystallisirten i-Talits.

## T. Die Chitose.

### 1. Vorkommen und Darstellung.

Es ist möglich, nach FISCHER's Ansicht aber noch sehr zweifelhaft, dass die jetzt Chitose genannte Zuckerart mit jener identisch ist, die zuerst von BERTHELOT (C. r. 47, 227) und STAEDELER (A. 111, 21) bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf die sogenannten Chitine erhalten wurde, welche den wesentlichen Bestandtheil der Panzer und Flügeldecken von Insekten, Skorpionen, Crustaceen und Spinnen, der Auskleidung der offenen Körperhöhlen, sowie der Körperanhänge zahlreicher Arthropoden bilden, und auch in der Haut der Seidenraupen und in den Knorpeln der Sepien vorkommen (PÉLIGOT, C. r. 47, 1034; SCHMIDT, A. 54, 298; SCHLOSSBERGER, A. 98, 105; STAEDELER, a. a. O.; KRUKENBERG, B. 18, 992; HALLIBURTON, N. 51, 42). Die Einheitlichkeit und daher auch die Zusammensetzung des Chitins, ist selbst bei einzelnen Individuen noch fraglich (KRAWKOW, Biol. 29, 177), doch scheint in den meisten Fällen

die Formel $C_{60}H_{100}N_8O_{38}$ zuzutreffen (SUNDWIK, H. 5, 384). Wie BERTHELOT und STAEDELER zeigten (a. a. O.), geht das Chitin beim längeren Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, unter Abspaltung von Ammoniak, in einen Zucker $C_6H_{12}O_6$, die Chitose, über, während bei nicht mehr als einstündiger Einwirkung der Säure als primäres Product das Amin der Chitose, das früher fälschlich als „Glykosamin“ bezeichnete Chitosamin (s. unten) entsteht, das erst weiterhin in Ammoniak und Chitose zerfällt (LEDDERHOSE, H. 2, 213; 4, 139). Möglicherweise werden indessen Chitose und Chitosamin auch gleichzeitig abgespalten, gemäss der Gleichung

$$C_{60}H_{100}N_8O_{38} + 14\,H_2O = 8\,C_6H_{11}(NH_2)O_5 + 2\,C_6H_{12}O_6$$

(SUNDWIK, a. a. O.); den Säuren analog wirken hierbei auch Kaliumpermanganat und unterchlorigsaures Natrium (KRUKENBERG, B. 19, R. 880; Biol. 4, 480; Chz. 10, R. 185).

Erhitzt man nach HOPPE-SEYLER (B. 27, 3329 und 28, 82) Chitin mit Kali und etwas Wasser am Oelbade bis auf höchstens 180°, so zerfällt es ohne Veränderung der äusseren Form in Essigsäure und Chitosan, welches, nach sorgfältigem Auswaschen des Kalis, in verdünnter Essigsäure löslich, und aus dieser Lösung durch Alkali fällbar ist. Das Chitosan hat basischen Charakter, giebt ein in quadratischen Tafeln krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches, in starker Salzsäure unlösliches Hydrochlorat, liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid wieder dem Chitin ähnliche, aber nicht damit identische Körper, deren Kalischmelze Essigsäure bezw. Propionsäure und Chitosan zurückbildet, und geht bei der Einwirkung starker Salzsäure, ebenso wie das Chitin selbst, in Chitosamin über (siehe dieses).

Behandelt man nach SCHMIEDEBERG (B. 25, R. 472) den Knorpel der Nasenscheidewand des Schweines mit Pepsin und Salzsäure, so erhält man das sog. Peptochondrin, das unter dem Einflusse der Alkalien Salze der Chondroïtinsulfosäure, $C_{18}H_{27}NSO_{17}$, liefert, die bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren Essigsäure, Schwefelsäure und Chondrosinsäure, $C_{12}H_{21}NO_{11}$, abspaltet; lässt man auf diese rechtsdrehende, stark reducirende Amidosäure Baryt einwirken, so zerfällt sie in Glykuronsäure und Chitosamin. Die Knorpelsubstanzen und deren Derivate enthalten demnach offenbar eine Chitose- oder Chitosamin-liefernde Gruppe, und zwar ist die Chondrosinsäure vermuthlich gemäss der Formel

$$\begin{array}{c} \quad COH \\ \quad | \\ CH_2OH.(CHOH)_3.CH.N:CH.(CHOH)_4.COOH \end{array}$$

constituirt; ähnliche Gruppen scheinen nach HOPPE-SEYLER (B. 27. 3329) auch in anderen Knorpelstoffen, in den Mucinen, und im Colloid der menschlichen Ovarien vorhanden zu sein.

Im Pflanzenreiche ist die Chitose gleichfalls verbreitet. denn wie WINTERSTEIN (H. 19, 521; B. 27, 3113 und 28, 167) und GILSON (Chz. 18, 1998) zeigten, liefert die nach HOFFMEISTER gereinigte Cellulose gewisser Pilze, z. B. Boletus edulis, Agaricus campestris, Morchella esculenta, Polyporus officinalis, squamosus, und betulinus, Pachyma Cocos, Botrytis cinerea, u. s. f. neben Essigsäure bis 20 Proc., salzsaures Chitosamin, wenn man sie mit soviel kalter Salzsäure von 40 Proc. digerirt, dass beinahe Lösung eintritt, hierauf im Wasserbade 20 bis 30 Minuten erwärmt, bis beim Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr erfolgt, die stark verdünnte Flüssigkeit dialysirt, und das Diffusat bei gelinder Wärme bis zu beginnender Krystallisation verdunstet: ebensolche Ausbeuten ergiebt bei gleicher Behandlung auch der Rückstand, der beim Auskochen der entfetteten Pilze mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge verbleibt. Die Pilzcellulose enthält hiernach, sowie ihren übrigen Reactionen gemäss, ein Derivat der Chitose, vermuthlich ein Chitin, neben welchem noch eine, bei der Hydrolyse d-Glykose liefernde Cellulose oder Hemicellulose vorhanden zu sein scheint; für die Cellulosen gewisser Flechten scheint nach HOPPE-SEYLER (B. 27. 3329) das Nämliche zu gelten.

Behufs Darstellung der Chitose erwärmten LEDDERHOSE (a. a. O.), TIEMANN (B. 17, 241), und KUENY (H. 14, 330), Chitosamin mit Kalium-, Natrium-, Baryum-, oder Silber-Nitrit: sie gewannen hierbei einen farblosen, rechtsdrehenden, stark reducirenden, nicht gährungsfähigen Syrup, der in absolutem Alkohol leicht löslich war, durch Aether in weissen amorphen Flocken gefällt wurde, und amorphe, leicht verseifbare Benzoate ergab: ob derselbe wirklich Chitose enthielt, bleibt aber zweifelhaft, um so mehr, als auf die Möglichkeit von Umlagerungen Rücksicht zu nehmen ist. Durch Lösen von salzsaurem Chitosamin (50 g) in Wasser (250 g), Zugabe frisch gefällten Silbernitrites in schwachem Ueberschusse und unter stetem Kühlen und Schütteln, vorsichtiges Entsilbern des Filtrates mit Salzsäure, mehrstündiges Stehenlassen bis zum Aufhören der Gasentwickelung, und allmäh-

liches Erwärmen am Wasserbade, vermochten FISCHER und TIEMANN (B. 27, 138) ebenfalls nur einen Syrup zu gewinnen, aus dem reine Chitose nicht abgeschieden werden konnte; beim Kochen des Chitosesyrups mit Phenylhydrazin wurde d-Glykosazon erhalten, jedenfalls infolge einer stereochemischen Umlagerung.

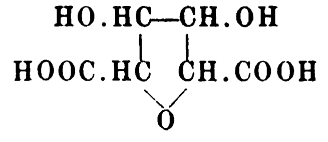
Auf die, nach FISCHER noch durchaus fragliche Identität dieser, aus Chitosamin gewonnenen Chitose, mit der angeblich auf anderen Wegen zu erhaltenden, sei an dieser Stelle nochmals ausdrücklich aufmerksam gemacht.

### 2. Derivate.

Die der Chitose entsprechende Aldonsäure, die Chitonsäure, $C_6H_{12}O_7$, gewannen FISCHER und TIEMANN (a. a. O.), indem sie der, nach obiger Vorschrift dargestellten, auf 400 ccm verdünnten Chitoselösung unter Umschütteln 110 g Brom zusetzten, nach 24- bis 36 stündigem Stehen bis zum Entweichen des überschüssigen Broms erhitzten, die Bromwasserstoffsäure mit 100 g fein zerriebenen, in Wasser angeschlämmten Bleiweisses, den Rest Brom mit Silberoxyd, und Spuren Silber und Blei mit Schwefelwasserstoff fällten, nach dem Wegkochen des letzteren die Reste Schwefelsäure genau mit Barytwasser abschieden, hierauf 30 Minuten mit überschüssigem Calciumcarbonat kochten, das Filtrat stark eindickten, und die gebildeten Krystalle des Kalksalzes nach einigen Stunden auf der Pumpe absaugten und mit wenig Wasser auswuschen. Zerlegt man die wässerige Lösung des Kalksalzes sorgfältig mit Oxalsäure, und concentrirt, so erhält man ein Gemisch freier Chitonsäure und ihres Laktones; der Syrup ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zeigt Rechtsdrehung (für $c = 8{,}83$ $\alpha_D^{20} = +44{,}5^0$), wird von Natriumamalgam nicht zu Chitose reducirt, und giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Isozuckersäure (keine Norisozuckersäure, s. unten). Das Kalksalz der Chitonsäure, $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca$, krystallisirt in vierseitigen Plättchen, löst sich wenig in kaltem Wasser (bei 20° in 12 Thln.), leicht in heissem Wasser, und zeigt für $c = 8{,}96$ die Drehung $\alpha_D^{20} = +32{,}8^0$; das Strontiumsalz krystallisirt ebenfalls und ist in Wasser sehr löslich, das Baryum- und das Cadmium-Salz sind gummös und lösen sich leicht in Wasser, ebenso das Bleisalz, so dass Bleiessig keine Fällung verursacht. Mit Phenylhydrazin entsteht eine, wegen ihrer grossen Löslichkeit bisher nicht isolirte Verbindung.

Durch Oxydation der Chitose, der Chitonsäure, des Chitosamins, u. s. f., mit Salpetersäure, gelangt man zu der, zuerst von TIEMANN (B. 17, 246), sowie TIEMANN und HAARMANN (B. 19, 1257) beschriebenen sog. Isozuckersäure. Zur Darstellung derselben löst man nach TIEMANN (B. 27, 118) am besten 30 g reines (gypsfreies) Chitosamin-Chlorhydrat in 82 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, doch kann man auch direct die an Chitin sehr reichen Hummerschalen anwenden, die man vorher bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure digerirt, mit Wasser auswäscht, trocknet, und fein zerreibt. Die mit etwas Salzsäure versetzte Lösung erwärmt man am Wasserbade bis zur beginnenden Entwickelung rother Dämpfe, lässt die stürmische Reaction vorübergehen, setzt noch 40 ccm Salpetersäure zu, concentrirt zum Syrup, löst diesen in 500 ccm Wasser, sättigt bei Zimmertemperatur mit Kalkhydrat, fällt dessen Ueberschuss aus dem siedenden Filtrate durch Kohlensäure, entfärbt die heisse Lösung mit Thierkohle, und dampft sie ein; hierbei krystallisirt ein weisses, nicht einheitliches Kalksalz, das anfangs sehr zur Bildung stark übersättigter Lösungen neigt, einmal abgeschieden aber sehr wenig löslich ist. Man löst dasselbe in Wasser, kocht 15 Minuten mit einer nicht ganz äquivalenten Menge Oxalsäure, dampft das Filtrat zum Syrup ein, löst diesen in Wasser, versetzt mit 4 Vol. Alkohol und einigen Tropfen Oxalsäurelösung, erwärmt am Wasserbade auf 60 bis 70° bis sich das Calciumoxalat abgesetzt hat, verdünnt dann mit Wasser, verjagt den Alkohol, concentrirt, stellt den Syrup über Schwefelsäure, und wiederholt diese Behandlung erforderlichen Falles, bis die Substanz völlig kalkfrei ist. Die Krystallisation erfolgt sehr langsam, und der den Krystallen anhaftende saure Syrup erstarrt nur allmählich zur festen Säure; beim Umkrystallisiren dieses letzteren verläuft aber die Krystallisation leicht und rasch, ausser wenn man die Lösung längere Zeit mit Wasser kocht, in welchem Falle sogleich wieder die ursprüngliche Verzögerung eintritt.

Die Ursache dieser auffälligen Erscheinung ist darin zu suchen, dass die, früher als Isozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, angesehene Substanz, in Wirklichkeit keine Tetraoxyadipinsäure ist, sondern die Formel und Moleculargrösse $C_6H_8O_7$ und die Constitution



besitzt, also das innere Anhydrid (kein Lakton) einer als „Norisozuckersäure“ zu bezeichnenden Säure, $C_6H_{10}O_8$, darstellt, und demnach als ein Zwischenglied der Umwandlung letzterer in Dehydroschleimsäure, und als eine der stereochemisch möglichen Dihydroxy-Tetrahydro-Furfuran-$\alpha$-$\alpha'$-Dicarbonsäuren zu betrachten ist. Die Lösungen und Syrupe der Isozuckersäure $C_6H_8O_7$ enthalten nun in vielen Fällen schon die um 1 Mol. Wasser reichere Norisozuckersäure $C_6H_{10}O_8$, und zwar bildet sich zwischen beiden Substanzen ein Gleichgewichtszustand aus; es erklären sich hieraus die Vorgänge bei der Krystallisation, das optische Verhalten (Isozuckersäure zeigt für $c = 4{,}7$ $\alpha_D = +42^0\,39'$ und nach 10 Minuten langem Kochen $+48^0\,56'$; Norisozuckersäure zeigt für $c = 5$ $\alpha_D = +41^0\,13'$, nach 15 bezw. 60 Minuten langem Kochen $+51^0\,44'$ bezw. $+52^0\,44'$), sowie endlich die leichten Uebergänge der Salze der beiden Säuren in einander, und deren Eigenschaften, die vielfach jenen einer Mischung von Salzen beider Säuren entsprechen. Wie es scheint, gehören alle Krystallwasser enthaltenden Salze und Verbindungen der Norisozuckersäure an, die Krystallwasser-freien jedoch der Isozuckersäure.

Diese selbst bildet in reinem Zustande weisse, rhombische, nicht hygroskopische Nadeln vom Schmelzp. 185°, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Aether, hat die Formel $C_6H_8O_7$, zeigt die bereits weiter oben angegebene Rechtsdrehung, und kann nach FISCHER (B. 23, 931), ihrer Anhydrid-Natur gemäss, weder mittelst Natriumamalgam reducirt, noch durch Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin umgelagert werden; durch kochenden Jodwasserstoff wird sie jedoch in Adipinsäure verwandelt. In kleiner Menge bei über 185° im Kohlensäurestrome destillirt, zerfällt sie in Kohlensäure, Wasser, und Brenzschleimsäure (Furfuran-$\alpha$-Carbonsäure), $C_5H_4O_3$; bei der Destillation im Salzsäurestrome, oder beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure, entsteht Wasser und Dehydroschleimsäure (Furfuran-$\alpha\alpha$-Dicarbonsäure) $C_6H_4O_5$; mit Fünffach-Chlorphosphor erhält man das Hydrochlorid der Furfurandicarbonsäure, $C_6H_5ClO_5$, das sich beim Erhitzen in Salzsäure und Dehydroschleimsäure zersetzt; bei sechsstündigem Erhitzen mit 2 Thln. Schwefelbaryum auf 210° bildet sich etwa $^1/_5$ Thiophen-$\alpha$-Carbonsäure, $C_4H_3S.COOH$, neben $^4/_5$ Brenzschleimsäure.

Die Salze und Verbindungen der Isozuckersäure wurden zuerst von TIEMANN und HAARMANN (a. a. O.), später von TIEMANN

(B. 27, 118) näher untersucht. Die sauren und neutralen norisozuckersauren Kalium- und Ammonium-Salze, $C_6H_9KO_8 + \frac{1}{2}H_2O$ und $C_6H_9(NH_4)O_8 + \frac{1}{2}H_2O$, bezw. $C_6H_8K_2O_8 + H_2O$ und $C_6H_8(NH_4)_2O_8 + K_2O$, bilden weisse eisartige, in Wasser leicht lösliche Prismen, bezw. weisse zerfliessliche Massen, und gehen bei 100° unter Wasserabspaltung in die entsprechenden isozuckersauren Salze $C_6H_7KO_7$ und $C_6H_7(NH_4)O_7$, bezw. $C_6H_6K_2O_7$ und $C_6H_6(NH_4)_2O_7$, über. Die Salze $C_6H_8CaO_8 + H_2O$, $C_6H_8SrO_8 + H_2O$, und $C_6H_8BaO_8 + H_2O$ der Norisozuckersäure krystallisiren in weissen, in Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslichen rhomboëdrischen Nadeln, und ergeben bei 130 bis 150° bezw. 110° und 120 bis 130°, die isozuckersauren Salze $C_6H_6CaO_7$, $C_6H_6SrO_7$, und $C_6H_6BaO_7$. Norisozuckersaures Magnesium, $C_6H_8MgO_8 + 2H_2O$, bildet lange, weisse, in Wasser lösliche Nadeln, und ergiebt bei 110° das isozuckersaure Salz, $C_6H_6MgO_7$, bei 140° das dehydroschleimsaure. Norisozuckersaures Silber, $C_6H_8Ag_2O_8 + nH_2O$, krystallisirt nur schwierig, wirkt in alkalischer Lösung reducirend, und verwandelt sich bei 100° in ein sehr unbeständiges isozuckersaures Salz. Die norisozuckersauren Salze $C_6H_8ZnO_8 + 3H_2O$, $C_6H_8PbO_8 + H_2O$, und $C_6H_8CuO_8 + 3H_2O$ krystallisiren in langen weissen, bezw. blauen Nadeln, sind in Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslich, und liefern bei 110 bis 120°, bezw. 100 bis 105° und 110°, die isozuckersauren Salze $C_6H_6ZnO_7$, $C_6H_6PbO_7$, und $C_6H_6CuO_7$; das Salz $C_6H_6PbO_7$ krystallisirt auch direct beim Erkalten einer heissen, nicht zu verdünnten Lösung von Isozuckersäure, der so viel Bleiacetat zugesetzt wurde, dass sich der entstehende Niederschlag eben nicht mehr löst.

Ein Tetracetat der Norisozuckersäure, $C_6H_6(C_2H_3O)_4O_8 + H_2O$, scheint bei der Einwirkung von Acetylchlorid zu entstehen, krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzp. 101°, und ist schon gegen heisses Wasser sehr unbeständig. Erhitzt man krystallisirte Isozuckersäure anhaltend (zwei Stunden) mit Chloracetyl, destillirt dessen Ueberschuss am Wasserbade ab, löst den Syrup in Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die Lösung, und krystallisirt aus Essigäther um, so erhält man das Diacetat der Norisozuckersäure, $C_6H_8(C_2H_3O)_2O_8$; es bildet weisse Nadeln vom Schmelzp. 174°, und geht bei 100° in das Diacetat der Isozuckersäure, $C_6H_6(C_2H_3O)_2O_7$, über, das krystallinisch und in alkoholsaurer Lösung beständig ist, sich aber in wässeriger Lösung sogleich wieder in das Diacetat der Norisozuckersäure zurückverwandelt.

Norisozuckersäure-Diäthylester, $C_4H_8O_4(COO.C_2H_5)_2$, erhält man durch Einwirken von Salzsäuregas auf das in 7 bis 8 Thln. Alkohol suspendirte Kalksalz, und Ausschütteln mit Chloroform; er bildet weisse Nadeln vom Schmelzp. 73°, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, und Benzol löslich, und zeigt Rechtsdrehung (für $c = 5$ etwa $\alpha_D = +35{,}5°$). Beim 24stündigen Stehen im Vacuum-Exsiccator, sowie beim Stehen in eisessigsaurer (nicht aber in alkoholischer) Lösung, spaltet er 1 Mol. Wasser ab, und geht dabei in Isozuckersäure-Diäthylester, $C_4H_6O_3(COO.C_2H_5)_2$, über, der in mattweissen Nadeln vom Schmelzp. 101° krystallisirt, und beim Verdunsten seiner Lösung in trockenem Chloroform als ein Oel zurückbleibt, das an feuchter Luft sofort Wasser anzieht und wieder zu Krystallen des Norisozuckersäure-Diäthyläthers erstarrt. Destillirt man letzteren im Kohlensäurestrome bei 250°, so zerfällt er ebenfalls in Wasser und Isozuckersäure-Diäthyläther, die sich aber schon im Kühler wieder vereinigen, so dass die Destillation ohne Zersetzung vor sich zu gehen scheint. — Der Norisozuckersäure-Diäthylester, $C_4H_8O_4(COO.CH_3)_2$, krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzp. 51°, löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Aether und Chloroform, und gleicht im Uebrigen dem Diäthyläther in jeder Beziehung.

Ein Tetracetat des Norisozuckersäure-Diäthyläthers,

$$C_4H_4(C_2H_3O)_4O_4.(COO.C_2H_5)_2,$$

entsteht bei der Behandlung dieses Aethers mit Chloracetyl, und bildet gelbweisse Krystalle vom Schmelzp. 47°, die in Wasser, Alkohol, Aether, und Chloroform leicht löslich sind; in kalter wässeriger Lösung ist er beständig, in heisser jedoch zerfällt er in Essigsäure und das Diacetat des Isozuckersäure-Diäthyläthers, $C_4H_4(C_2H_3O)_2O_3.(COO.C_2H_5)_2$, das in weissen Nadeln vom Schmelzp. 49° krystallisirt, durch heisses Wasser nur langsam zersetzt wird, und beim Verschmelzen mit Essigsäureanhydrid das Tetracetat des Norisozuckersäure-Diäthyläthers zurückliefert.

In Berührung mit alkoholischem Ammoniak oder Anilin, liefert die Norisozuckersäure ein Diamid bezw. Dianilid der Isozuckersäure. Der erstere Körper, $C_6H_{10}O_5N_2$, ist als das Diamid der Dioxy-Tetrahydro-Furfurandicarbonsäure

```
        HOHC——CHOH
           |    |
  H2N.OC.CHHC.CO.NH2
           \  /
            O
```

anzusehen; er krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 226°, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, sehr leicht in Chloroform und Benzol, zeigt für $c = 5$ etwa $\alpha_D = +7,16°$, giebt mit verdünnter Salzsäure gekocht wieder Norisozuckersäure und im Kohlensäurestrome trocken destillirt Brenzschleimsäureamid, $C_4H_3O.CONH_2$. Das Dianilid verhält sich ganz analog, krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzp. 231°, und ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether wenig löslich.

### 3. Verbindungen.

Chitosamin, $C_6H_{11}(NH_2)O_5$ (früher fälschlich Glykosamin genannt). Diese Base, die nach FISCHER und TAFEL (B. 20. 2569) vermuthlich die Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.CH(NH_2).COH$ besitzt, und in ihrem Verhalten vielfach an den Amidoaldehyd $CH_2(NH_2).COH$ erinnert (FISCHER, B. 26, 95), wird, wie bereits erwähnt, durch Einwirkung von Salzsäure auf Chitin in Form ihres Chlorhydrates gewonnen. Durch Zersetzung des Chlorhydrates mit Silbersulfat (TIEMANN, B. 17, 241), oder des Sulfates mit Barytwasser (LEDDERHOSE, a. a. O.), erhält man sie in freiem Zustande; sie bildet unbeständige, weisse, in Alkohol leicht lösliche Nadeln und scheint schon bei der Darstellung theilweise Zersetzung zu erleiden, weshalb es auch nicht gelingt, mittelst Salzsäure das Chlorhydrat zu regeneriren; sie reducirt Kupfer-, Silber-, und Wismuthsalze, ist nicht gährungsfähig, wird durch ammoniakalisches Bleiacetat und alkoholisches Kali gefällt, spaltet beim Erwärmen mit Aetznatron unter Bräunung und Entwickelung caramelartig riechender Dämpfe allen Stickstoff als Ammoniak ab, und giebt beim Erhitzen mit Natronlauge im Rückflussrohr auf 100° Milchsäure und Brenzcatechin. Beim Kochen mit Barythydrat entsteht unter Anderem Chondronsäure, $C_4H_8O_5$ (SCHMIEDEBERG, Centr. 91b., 124); reducirende Agentien wirken nicht ein, ebenso wenig Chlor- und Bromwasserstoffsäure, insoferne sie nicht bei hoher Temperatur oder Concentration völlige Zersetzung hervorrufen (PUM, M. 12, 435). Beim Erwärmen von Chitosamin mit Kalium-, Natrium-, Baryum- oder Silber-Nitrit entsteht nach LEDDERHOSE (a. a. O.), TIEMANN (B. 17, 241) und KUENY (H. 14. 330), vermuthlich die freie Chitose.

Das Chlorhydrat des Chitosamins, $C_6H_{11}(NH_2)O_5.HCl$, bildet schöne, glänzende, süsslich-salzig schmeckende monokline Krystalle vom Axenverhältnisse $a:b:c = 1,5889:1:0,7786$, $\beta = 85° 30'$ (FOCK, Kryst. 14, 49), die sich leicht in Wasser, schwerer in

Alkohol und gar nicht in Aether lösen; die Rotation $\alpha_D$, welche LEDDERHOSE für $c = 10 - 16{,}5$, unabhängig von der Temperatur $+69{,}54^0$ fand, nimmt nach LANDOLT (B. 19, 49) mit steigender Verdünnung erst ab, dann aber wieder etwas zu, so dass für $p = 5{,}1584$ und $2{,}5926$, und bei $d_4^{20} = 1{,}01865$ und $1{,}00853$, $\alpha_D = +74{,}64^0$ und $+70{,}61^0$ beträgt. WINTERSTEIN (B. 27, 3113) fand für $c = 10$ $\alpha_D = +73{,}7^0$. Kupferoxydhydrat wird mit lazurblauer Farbe gelöst, ammoniakalischer Bleiessig bewirkt eine starke Fällung, und concentrirte Kalilauge spaltet, besonders beim Erwärmen, Ammoniak ab, wobei Gelbfärbung eintritt, und ein Geruch nach Caramel bemerklich wird (WINTERSTEIN, B. 27, 3113). Mit Phenylhydrazin behandelt, liefert das Chlorhydrat, jedenfalls unter stereochemischer Umlagerung, ein Osazon, welches identisch mit jenem der d-Glykose und der d-Fruktose ist (TIEMANN, B. 19, 49; FISCHER und TIEMANN, B. 27, 138). Das Jodhydrat des Chitosamins ist unbeständig und zerfällt schon beim Concentriren der Lösung. Das Bromhydrat ist, aus Wasser krystallisirt, und noch feucht, zersetzlich, sofort mit Alkohol und Aether gewaschen, und langsam bei 100° getrocknet, aber völlig beständig; es bildet glänzende, weisse, monokline Prismen, ist mit dem Chlorhydrat isomorph, löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether, und zeigt Rechtsdrehung, die gemäss der Formel $\alpha_D^{20} = +55{,}21^0 + 0{,}053053\,q$ mit steigender Verdünnung zunimmt (LANDOLT, B. 19, 155; TIEMANN, B. 19, 156). Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, und Essigsäure giebt das Chitosamin ebenfalls krystallisirte Salze, deren Lösungen jedoch sauer reagiren.

Schüttelt man eine Lösung von 5 g des Chlorhydrates in 20 g Wasser mit 140 ccm zehnprocentiger Natronlauge und 20 ccm Benzoylchlorid, so erhält man nach BAUMANN (B. 19, 3220), als Hauptproduct ein Tetrabenzoyl-Chitosamin, $C_6H_9(C_7H_5O)_4NO_5$, das lange Nadeln vom Schmelzp. 197° bildet, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich, in Aether und Chloroform leicht löslich ist, mit Säuren unbeständige, durch Wasser zersetzbare Salze liefert, und sich mit Jodmethyl verbindet; kochende Alkalien zersetzen es unter Abspaltung von Ammoniak und Benzoësäure, dagegen greifen es Blausäure, Phenylhydrazin, Natriumamalgam, und salpetrige Säure nicht an, so dass eine Benzoylgruppe vielleicht in den Amidrest eingetreten ist (KUENY, H. 14, 330). Rauchende Salpetersäure spaltet eine schön krystallisirende Dibenzoylverbindung ab, die sich vermuthlich auch unter den niederen, in kaltem Alkohol löslichen Estern vorfindet, die als

Nebenproducte bei der Gewinnung des Tetrabenzoyl-Chitosamins auftreten. Ein Pentabenzoyl-Chitosamin, $C_6H_8(C_7H_5O)_5NO_5$, erhielt PUM (M. 12, 435) bei Ausführung der BAUMANN'schen Reaction, oder beim zweistündigen Erhitzen von salzsaurem Chitosamin mit Benzoylchlorid auf 150 bis 160°; aus Eisessig krystallisirt es in feinen weissen Nadeln vom Schmelzp. 215°, die sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (in 200 Thln.), ziemlich leicht aber in heissem lösen.

Bei energischer Oxydation von Chitosamin, die u. A. schon durch Verdampfen einer Lösung des Chlorhydrates in verdünnter Salpetersäure erfolgt, entsteht Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$, bezw. Norisozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$ (TIEMANN, B. 17, 246, und 27, 118; TIEMANN und HAARMANN, B. 19, 1257). Oxydirt man aber in gelinder Weise, so gelingt es, nach FISCHER und TIEMANN (B. 27. 138), nur die Aldehydgruppe des Chitosamins in eine Carboxylgruppe überzuführen, und hierdurch eine Amidosäure, $C_5H_{10}(NH_2)O_4$ . COOH, zu erhalten.

Zur Darstellung dieser Säure, der Chitaminsäure, lässt man 50 g Chitosamin-Bromhydrat mit 500 ccm Wasser und 100 g Brom bei Zimmertemperatur in einer verschlossenen Flasche stehen, setzt öfter so viel Brom zu, dass stets etwas davon ungelöst bleibt, verdampft nach zwei bis drei Wochen das Brom am Wasserbade, lässt den Rest des Chitosamin-Bromhydrates durch Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisiren, fällt aus dem auf 500 ccm verdünnten Filtrate den Bromwasserstoff mit Bleicarbonat und feuchtem Silberoxyd, und Reste Blei und Silber mit Schwefelwasserstoff, schüttelt das trübe Filtrat mit Zinkstaub, schlägt dessen Ueberschuss mit Schwefelwasserstoff nieder, filtrirt (was nunmehr leicht gelingt), und dampft ein. Die mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirte Säure bildet farblose, glänzende Nadeln und Blätter der Formel $C_6H_{13}NO_6$, verkohlt oberhalb 250° ohne zu schmelzen, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und in Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich, und zeigt schwache Rechtsdrehung, etwa $\alpha_D = +1.5°$. Sie verbindet sich mit Säuren und mit Basen. Das Chlorhydrat und das Bromhydrat krystallisiren allmählich aus der concentrirten alkoholischen, mit Aether versetzten Lösung; $C_6H_{13}NO_6$ . HCl zeigt, für $c = 8{,}83$, im 200 mm-Rohre etwa $-3{,}17°$ Linksdrehung. Das Kupfersalz $(C_6H_{12}NO_6)_2$ . Cu, sowie das Zink- und das Silbersalz krystallisiren beim Erkalten der heiss mit Kupfer- und Zinkcarbonat, bezw. Silberoxyd gesättigten Lösung der Säure,

ersteres in blauen Nadeln, letztere als weisse eisartige Masse, bezw. als weisser, am Lichte zersetzlicher Brei sehr feiner Nädelchen. Durch Reduction der Chitaminsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor scheint eine Amido-Oxycapronsäure, $C_6H_{13}NO_3$, zu entstehen; salpetrige Säure ergiebt nicht Chitonsäure, sondern (unter Umlagerung?) eine Säure, $C_6H_{10}O_6$, die Chitarsäure.

Behufs Gewinnung der Chitarsäure versetzt man eine mit Eis gekühlte Lösung von 10 g Chitaminsäure in 60 ccm Normal-Salzsäure allmählich mit 10 g in Wasser aufgeschlämmtem Silbernitrit, lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, fällt den Rest des Silbers genau mit Salzsäure, concentrirt das Filtrat bei nicht über 45° im Vacuum zum Syrup, löst diesen in Wasser, kocht mit reinem Calciumcarbonat bis zum Eintritte neutraler Reaction, entfärbt mit Thierkohle, concentrirt am Wasserbade zum Syrup, und rührt womöglich einige Krystallsplitter ein. Das nach einigen Tagen abgeschiedene Kalksalz krystallisirt man wiederholt aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle um, zerlegt es genau mit Oxalsäure, und dampft das Filtrat ein. Man erhält so die Chitarsäure in Form weisser, von einem zähen Syrupe durchtränkter Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen, und in wässeriger Lösung geringe Rechtsdrehung zeigen (für $c = 9$ im 100 mm-Rohr etwa $+4{,}23^\circ$); durch Salpetersäure wird die Chitarsäure erst bei 100° oxydirt, vermuthlich zu Isozuckersäure. Ihr Kalksalz, $(C_6H_9O_6)_2 . Ca + 4 H_2O$, bildet weisse, glänzende, grosse Krystalle, die an der Luft verwittern, und erst bei 140° alles Krystallwasser verlieren; in kaltem Wasser löst es sich leicht, in heissem sehr leicht, in starkem Alkohol aber gar nicht.

## II. Keto-Hexosen.

### A. Die Fruktose (Rechts-Fruktose, d-Fruktose, Lävulose, Fruchtzucker, Chylariose).

#### 1. Vorkommen und Entstehung; Darstellung; Formel; Synthese.

Vorkommen und Entstehung. Obwohl es Persoz, Biot, und Proust schon seit 1832 bekannt war, dass der an sich rechtsdrehende Rohrzucker unter dem Einflusse verdünnter Säuren linksdrehend wird, gelang es doch erst Dubrunfaut (A. ch. III, 21,

169; C. r. 25, 308 und 42, 901), die Ursache dieser Erscheinung aufzufinden, indem er nachwies, dass die Saccharose bei der Inversion, neben d-Glykose, einen gleich grossen Theil eines linksdrehenden Zuckers liefere, welchen letzteren, die d-Fruktose oder Lävulose, er aus dem entstehenden Gemenge isolirte. Spätere Forschungen ergaben, dass diese Zuckerart im Pflanzenreiche weit verbreitet ist, und sehr häufig in Begleitung einer gleich grossen Menge d-Glykose vorkommt; ein solches Gemisch gleicher Theile d-Glykose und d-Fruktose wird, der erwähnten Entstehung aus Rohrzucker wegen, als Invertzucker bezeichnet; sein Vorkommen und seine Eigenschaften, die auch in praktischer Hinsicht sehr wichtig sind, sollen jedoch, aus Zweckmässigkeitsgründen in einem besonderen Abschnitte besprochen werden.

Die Annahme BUIGNET's (A. ch. III, 61, 223), dass die Fruktose stets durch Inversion des Rohrzuckers, sei es durch die Pflanzensäuren, sei es durch pflanzliche Enzyme, gebildet werde, kann nach dem gegenwärtigen Stande der Kenntnisse nicht mehr als zutreffend angesehen werden, da sowohl verschiedene andere zusammengesetzte Kohlenhydrate (z. B. Raffinose, Lupeose, Stachyose, Sekalose), als auch eine Anzahl Stärke- oder Gummi-ähnlicher Pflanzenstoffe bei der Hydrolyse Fruktose ergeben; über die Einzelheiten des, in gewissen Fällen anscheinend bestehenden Zusammenhanges zwischen dem Auftreten jener Substanzen und dem der Fruktose, ist aber allerdings so gut wie nichts bekannt.

Während Fruktose in Form von Invertzucker (s. diesen) in zahlreichen Vegetabilien aller Classen angetroffen wird, sind Fälle, in denen sie allein, oder wenigstens stark vorherrschend vorhanden ist, ziemlich selten, und auch nicht immer genügend beglaubigt; so z. B. bestehen, nach BRIOSI und GIGLI (Centr. 90 b., 10), die löslichen Bestandtheile des Fruchtfleisches der Tomate fast ausschliesslich aus Fruktose, und ausserordentlich reich an dieser Zuckerart sind auch die Manna von Tamarix gallica (BERTHELOT), die Früchte des Johannisbrotbaumes (BERTHELOT), die Säfte der Agave (BOUSSINGAULT, A. ch. IV, 11, 447), der Frühjahrssaft der Hainbuchen und Birken (HORNBERGER, Centr. 1888, 183), der Saft der Apfelsinenschalen (BAUER, L. V. 45, 293), die Säfte der Süssäpfel und Süssbirnen (VIVIEN, Bl. Ass. 11, 526; KULISCH, Z. ang. 1894, 151), sowie die Säfte zahlreicher Traubenarten vom Zeitpunkte der eingetretenen Reife an; infolgedessen findet man daher in vielen Süss- und Obstweinen, nach MACH (D. 225, 470), BORNTRAEGER (Centr. 88, 1364; Z. ang. 1892, 207),

und BEHREND (Centr. 93, 327), überwiegende Mengen Fruktose vor. Bemerkenswerth ist es, dass der Saft des Zuckerrohres nach WINTER (Z. 38, 780) keine Fruktose enthalten soll, was indess andere Forscher noch bestreiten.

Von Pflanzenstoffen, deren Hydrolyse Fruktose giebt, sind eine ganze Anzahl bekannt, doch fehlt es häufig an genügend scharfer Charakterisirung, und es ist daher nicht unmöglich, dass mehrere der im Nachstehenden zu beschreibenden Substanzen unter einander identisch sind, und nur mangelnder völliger Reinheit halber gewisse Unterschiede in Schmelzpunkt, Drehungsvermögen, u. s. f., zeigen. Sicher ist es indessen, dass die aus ihnen entstehende Fruktose, entgegen den Behauptungen MAUMENÉ's (J. fabr. 30, 13), mit jener aus Invertzucker in allen ihren Eigenschaften vollkommen übereinstimmt. Folgendes sind die wichtigsten Vertreter dieser Körperclasse:

1. Inulin. Es findet sich, bis zu 45 Proc., und namentlich zur Herbstzeit, als Reservestoff in den Wurzeln bezw. Wurzelknollen der Dahlien, der Helianthus-, Topinambur-, Alant- und Atractylis-Arten (DRAGENDORFF, PRANTL; TANRET, C. r. 116, 514 und J. ph. V, 28, 57), ferner in den Blüthenköpfen, Samen und Keimlingen vieler Compositen, z. B. der Cichorie, des Löwenzahnes, u. s. f. (DANIEL, Centr. 89b., 443), jedoch stets nur in gelöster oder gallertartiger Form. Nach KILIANI (A. 205, 147) gewinnt man es am besten, indem man den Knollenbrei mit Wasser (unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat) auskocht, das Filtrat gefrieren lässt, das Rohproduct nach dem Aufthauen in heissem Wasser löst und abermals gefrieren lässt, dies nach Erforderniss noch mehrmals wiederholt, und schliesslich das Inulin mit Weingeist, Alkohol von 93 Proc., und Aether auswäscht; TANRET (J. ph. V, 28, 57) räth, das Inulin mit Barytwasser auszufällen, den gereinigten Niederschlag mit Kohlensäure zu zersetzen, und die Substanz mittelst Alkohol von 95 Proc. niederzuschlagen; nach BÉCHAMP endlich (Bl. III, 9, 212) soll man das, aus dem kalten Rohsafte gewonnene Inulin lediglich durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser, von nicht mehr als 60 bis 70°, reinigen.

Aus Wasser durch Alkohol ausgefällt, und vorsichtig bei 100° getrocknet, bildet das Inulin eine compacte, schwach durchscheinende Masse, oder, wenn man es vorher noch mit starkem Alkohol ausgewaschen hat, ein rein weisses, Stärke-ähnliches Pulver (TANRET, C. r. 116, 514). Für das bei 100° getrocknete

Product fand KILIANI (a. a. O.) die Zusammensetzung $C_{36}H_{62}O_{31}$ $= 6(C_6H_{10}O_5) + H_2O$; die Moleculargrösse, welche nach SABANEJEFF (Z. Ph. 9, 89) durch eine jedenfalls sehr hohe Zahl auszudrücken ist, bestimmten BROWN und MORRIS (S. 1889, 96) zu $C_{72}H_{124}O_{62} = 12(C_6H_{10}O_5) + 2H_2O$, TANRET (Bl. III, 9, 227) zu $C_{180}H_{310}O_{155} = 30(C_6H_{10}O_5) + 5H_2O$, und DÜLL (Chz. 19. 166) zu $C_{108}H_{180}O_{90} = 18(C_6H_{10}O_5) + H_2O$(?), während EKSTRAND u. MAUZELIUS (Chz. 13, 1337) mittelst der RAOULT'schen Methode überhaupt kein bestimmtes Ergebniss zu erzielen vermochten. BÉCHAMP behauptet indessen, dass alle complicirteren Formeln bereits verändertem Inulin zukämen, während das wirklich reine und unveränderte, nach seiner oben erwähnten Methode dargestellte, bestimmt die einfache Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ besitze; dieses, aus Wasser von 60 bis 70° C. umkrystallisirte Inulin, bildet schneeweisse, doppeltbrechende Sphärokrystalle, und löst sich in Wasser von 60 bis 70° zu einer weder opalisirenden, noch klebrigen, sondern völlig klaren Flüssigkeit, die, bei niedriger Temperatur verdampft, ebenso reines krystallisirtes Inulin wieder abscheidet, während jegliches höhere Erwärmen, sowie jede Einwirkung von Chemikalien, die Entstehung einer amorphen, klebrigen, wasserhaltigen Modification bewirkt, und zugleich gewisse Zersetzungsproducte abspaltet. — In Gegenwart nicht allzu grosser Mengen reiner Fruktose soll sich nach DÜLL (a. a. O.) das Inulin leichter und rascher in Sphärokrystallen abscheiden, als aus seinen vollkommen reinen Lösungen.

Das lufttrockene Inulin, nach TANRET $5(6C_6H_{10}O_5 + H_2O) + 6H_2O$, enthält 10 bis 11 Proc. Wasser, das bei 154° entweicht, und schmilzt nach BÉCHAMP (a. a. O.) bei 166°, nach PRANTL, sowie nach HÖNIG und SCHUBERT (M. 8, 529) bei 165°, nach EKSTRAND und MAUZELIUS (a. a. O.) bei 160°, und nach TANRET bei 178°; für sein völlig reines, wasserfreies Inulin fand BÉCHAMP jedoch 230 bis 235°. Beim Erhitzen des gewöhnlichen Inulins auf 160 bis 180° entstehen verschiedene wasserärmere Körper: PRANTL erhielt bei 165° Pyroinulin, $C_6H_{10}O_5$(?), einen süssen, in Wasser und Alkohol von 90 Proc. leicht löslichen, linksdrehenden, nicht reducirenden Gummi; BÉCHAMP gewann Inulosan, $C_6H_8O_4$, eine amorphe, nicht gährungsfähige, rechtsdrehende Masse ($\alpha_j = + 30{,}3°$), sowie ein zweites ähnliches Anhydrid, das in feinen Nadeln vom Schmelzp. 210° krystallisirt, Linksdrehung besitzt ($\alpha_j = - 52{,}3°$), und sich zum Inulin so verhält, wie das Dextrin zur Stärke; HÖNIG u. SCHUBERT endlich

beobachteten eine ganze Reihe isomerer dextrinartiger Körper, $C_6H_{10}O_5$, welche mit jenen identisch zu sein scheinen, die beim Erwärmen einer Lösung von Inulin in Glycerin entstehen (siehe unten).

Das spec. Gewicht des Inulins beträgt 1,3491 nach KILIANI, 1,47 nach DRAGENDORFF, 1,578 nach TANRET, und für die wasserfreie Substanz 1,544 nach TANRET. Die Verbrennungswärme bestimmten BERTHELOT und VIEILLE (A. ch. VI, 10, 460), sowie STOHMANN u. LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305); nach Letzteren beträgt sie (für $C_{36}H_{62}O_{31}$), bei constantem Volum 4133,5 cal. für 1 g und 4092,1 Cal. für 1 g-Mol., und bei constantem Drucke 4092,1 Cal. für 1 g-Mol., während die Bildungswärme 1230,9 Cal. ist. Als Werth für das Drehungsvermögen fanden: EKSTRAND und JOHANSON (B. 20, 3311) für $c = 5$ $\alpha_D = -34,53^0$, EKSTRAND und MAUZELIUS (a. a. O.) für $c = 5$ $\alpha_D = -35,39^0$, LESCOEUR und MORELLE (C. r. 87, 216) $\alpha_D = -36,57^0$, KILIANI (a. a. O.) $\alpha_D = -37^0$, TANRET (a. a. O.) $\alpha_D = -38,8$ bis $-40,2^0$ (für die bei 100° getrocknete Substanz), DÜLL (Chz. 19, 166) $\alpha_D = -40^0$, HÖNIG u. SCHUBERT (a. a. O.) für $c = 2,1963$ $\alpha_j = -41,52^0$, und BÉCHAMP für sein reinstes Inulin $\alpha_j = -42,8^0$.

In kaltem Wasser ist das Inulin sehr schwer löslich, in heissem dagegen so leicht, dass sich stark übersättigte Lösungen bilden, aus denen es sich nur langsam und schwierig wieder abscheidet. Nach PRANTL lösen 100 ccm Wasser bei 0, 14, 30, 60, 80. 100° C. je 0,01, 0,02, 0,27, 1,57, 4,00, 36,50 g Inulin; TANRET (C. r. 116, 514) fand in 100 ccm Wasser bei 0° gleichfalls 0,01 g gelöst, dagegen EKSTRAND und MAUZELIUS bei 12° 1,93 g, und POPP (A. 156, 90) bei 20° 0,985 g. In starkem Alkohol ist das Inulin schwierig, in absolutem fast gar nicht löslich; in Alkalien, sowie in Kupfer- oder Nickeloxyd-Ammoniak löst es sich langsam auf (CRAMER und SCHLOSSBERGER, A. 107, 21), ebenso auch bei 60° C. ohne Quellung in Glycerin, aus welcher Lösung es durch viel absoluten Alkohol in sehr reiner Form wieder ausgefällt wird (HÖNIG u. SCHUBERT, a. a. O.). Erwärmt man die Glycerinlösung, so entstehen, je nach dem Grade des Erhitzens, verschiedene, jedoch isomere Dextrin-ähnliche Körper $C_6H_{10}O_5$: bei relativ niederer Temperatur bilden dieselben Sphärokrystalle, sind in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, zeigen $\alpha_D = -36^0$, wirken schwach reducirend, und werden durch Barytwasser gefällt; bei mittlerer Temperatur krystallisiren sie schwierig, lösen sich in kaltem Wasser, zeigen $\alpha_D$ etwa $= -30^0$, und werden

durch Barytwasser nur auf Zusatz von Alkohol gefällt; bei hoher Temperatur sind sie amorph und syrupös, leicht löslich in kaltem Wasser, zeigen schwache Rechtsdrehung, und werden nur durch Aether gefällt. Die beiden ersten Arten gehen beim Kochen, die dritte schon beim Stehen mit Wasser, fast quantitativ in d-Fruktose über.

Die Hydrolyse des Inulins zu d-Fruktose, welcher nach STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) eine Wärmeentwickelung von + 36,7 Cal. entspricht, erfolgt in sehr glatter Weise unter dem Einflusse gewisser Enzyme, z. B. der in Glycerin löslichen Inulase der keimenden Helianthus-Knollen (GREEN, Centr. 89 b., 850), sowie des Enzyms gewisser Schimmelpilze, z. B. Aspergillus niger (BOURQUELOT, C. r. 116, 1143); Diastase, Invertin und Ptyalin sind dagegen ohne merkliche Einwirkung. Beim andauernden Erhitzen von Inulin mit 8 bis 10 Thln. Wasser im Druckrohre auf 110 bis 120° wird gleichfalls Fruktose gebildet (DUBRUNFAUT, C. r. 42, 805; CROOKEWITT, A. 45, 184), ebenso beim Erhitzen mit $^1/_2$- bis 1procentiger Chlorzinklösung am Wasserbade (ERWIG und KÖNIGS, B. 22, 2213), vor Allem aber beim Kochen mit Mineralsäuren, namentlich mit stark verdünnten (DUBRUNFAUT, a. a. O.; BOUCHARDAT, C. r. 25, 274). Nach HÖNIG und SCHUBERT (M. 8, 529) erhält man hierbei das Maximum an Fruktose binnen 15 bis 20 Minuten; anfangs wachsen Drehungs- und Reductionsvermögen sehr rasch, dann langsamer, aber stetig, und schliesslich verbleibt reine Fruktose; entgegen TANRET (J. ph. V, 28, 57) ist es, wie auch BÉCHAMP, DRAGENDORFF, PRANTL und andere Forscher bestätigen, zweifellos, dass, falls man von völlig reinem Inulin ausgeht, und die Abspaltung von Zersetzungsproducten verhütet, nur Fruktose, und keine andere Zuckerart gebildet wird. Als Zwischenproducte der Hydrolyse beobachteten HÖNIG und SCHUBERT die von ihnen auch beim Erhitzen der Glycerinlösung wahrgenommenen Dextrine; nach DRAGENDORFF entstehen auch noch zwei andere, leicht weiter hydrolysirbare Körper $C_6H_{10}O_5$, das Lävinulin und Metinulin. Das Lävinulin bildet weisse Knollen oder Krumen, löst sich leicht in Wasser, nicht aber in starkem Alkohol, besitzt weder Drehungs- noch Reductions-Vermögen, und kommt nach DUBRUNFAUT (C. r. 64, 764) auch in jungen Helianthus-Knollen vor. Das Metinulin ist gummös, hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser, nicht aber in Weingeist, wirkt stark reducirend, und giebt schon beim Stehen mit kaltem Wasser Fruktose; vielleicht ist es identisch mit dem

Inuloid, $C_6H_{10}O_5 + H_2O$, welches POPP (A. 156, 190) aus den unreifen Dahlia-Knollen extrahirte, und als weisses Pulver vom Schmelzp. 130° erhielt, das sich in kaltem Wasser zweimal leichter als Inulin löste, Linksdrehung zeigte ($\alpha_D = -34{,}5^0$), reducirend wirkte, und durch alkoholische Barytlösung, sowie durch ammoniakalische Kupferlösung, in Form der Verbindungen $C_6H_{10}O_5 . BaO$, bezw. $C_6H_{10}O_5 . CaO$ fällbar war. — Nach DÜLL (Chz. 19, 216) sind jedoch alle derartigen Dextrin-ähnlichen Substanzen keine Abbau-, sondern Reversions-Producte; vermeidet man die Reversion, z. B. durch Erwärmen verdünnter (zehnprocentiger) Inulinlösung mit 0,5proc. Volumprocenten Oxalsäure im Wasserbade, so erhält man daher ausschliesslich reine Fruktose, oder allenfalls jene Zersetzungsproducte, die bei andauernder Einwirkung von Säure auf diese Zuckerart entstehen (s. weiter unten).

Beim andauernden Kochen von Inulin mit verdünnten Mineralsäuren entstehen Ameisensäure, Humusstoffe, und Lävulinsäure (GROTE u. TOLLENS, A. 175, 195; HÖNIG u. SCHUBERT, a. a. O.); Salpetersäure oxydirt zu Ameisensäure, Oxalsäure, Traubensäure, Glyoxylsäure (?), und Glykolsäure, Brom und Silberoxyd vorwiegend zu Glykolsäure (KILIANI, A. 205, 147); Natriumamalgam ist ohne Einwirkung, beim Erhitzen mit Alkalien, besonders mit Barythydrat auf 100°, wird viel Milchsäure gebildet (KILIANI, a. a. O.). FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt, wohl aber Goldchlorid und ammoniakalische Silberlösung.

Durch Hefe wird Inulin nicht, oder, nach TANRET, nur unter besonders günstigen Umständen, und in Gegenwart gewisser Nährstoffe vergohren, wohl aber durch gewisse Spaltpilze, welche viel Buttersäure liefern (FITZ, B. 11, 45), sowie durch Bacillus orthobutylicus (GRIMBERT, Chz. 17, R. 169).

Von Verbindungen des Inulins sind $C_{12}H_{19}KO_{10}$ u. $C_{12}H_{19}NaO_{10} + H_2O$ bekannt (PFEIFFER und TOLLENS, A. 210, 305), deren letztere linksdrehend ist ($\alpha_D = -33^0$), und von Alkohol gefällt wird; Barytwasser schlägt Inulin noch aus wässerigen Lösungen, die bloss 0,17 Proc. davon enthalten, in Form des unlöslichen Salzes $C_{36}H_{62}O_{31} . 3BaO$ nieder (TANRET, C. r. 116, 514), und analog wirken auch Kalk- und Strontianwasser. Mit ammoniakalischem Bleiessig entsteht eine Bleiverbindung; ein Trinitrat $C_6H_7(NO_2)_3O_5$, das sich bei 30° zersetzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist, und $\alpha_j = +13{,}67$ zeigt, gewann BÉCHAMP (Bl. III, 9, 212). SCHÜTZENBERGER und NAUDIN (Bl. II, 12, 113) beschrieben eine Anzahl theils links-, theils rechts-

drehender Acetate, und zwar vom Tri- bis Oct-Acetate, die aber zumeist ungenügend charakterisirt sind, auch, nach LESCOEUR und MORELLE (Bl. II, 32, 418), nicht völlig rein gewesen sein können; zugleich mit diesen wurde auch eine rechtsdrehende Verbindung $C_6H_6(C_2H_3O)_2O_4$ erhalten (anscheinend ein Diacetat von BÉCHAMP's Inulosan $C_6H_8O_4$).

2. Pseudoinulin, $C_{96}H_{162}O_{81} = 16(C_6H_{10}O_5).H_2O$, findet sich, neben den drei nachfolgend beschriebenen Pflanzenstoffen, als Begleiter des Inulins in den Dahlia-, Topinambur-, und Alant-Knollen; es ist dem Inulin sehr ähnlich, jedoch viel löslicher in kaltem Wasser (in 400 Thln.), löst sich sehr leicht in heissem Wasser und Weingeist, und zeigt Linksdrehung. $\alpha_D = -32{,}2^0$. Aus mindestens dreiprocentiger Lösung fällt es Barytwasser in Gestalt der Verbindung $C_{96}H_{162}O_{81} + 3BaO$; alkoholische Barytlösung scheidet es als $C_{96}H_{162}O_{81} + 8BaO$, ammoniakalischer Bleiessig als $C_{96}H_{162}O_{81} + 19PbO$, Kalkwasser als $C_{96}H_{162}O_{81} + 8CaO$ ab. Die Hydrolyse dieses und der drei folgenden Stoffe, ergiebt mit Leichtigkeit reine Fruktose, welcher jedoch eine geringe Menge eines rechtsdrehenden Kohlenhydrates beigemengt sein kann (TANRET, C. r. 116, 514).

3. Inulenin, $C_{60}H_{104}O_{52} = 10(C_6H_{10}O_5).2H_2O$, krystallisirt in Nadeln, ist, bei 100° getrocknet, in kaltem Wasser ziemlich löslich, bindet aber dabei das Wasser wieder, und krystallisirt fast vollständig wieder aus. Es löst sich in 35 Thln. bezw. 245 Thln. Alkohol von 35 Proc. bezw. 50 Proc., zeigt $\alpha_D = -29{,}6^0$, wird durch Barytwasser nur in heisser concentrirter Lösung gefällt, und liefert auch eine Kalk- und eine Bleiverbindung (TANRET, a. a. O.).

4. Helianthenin, $C_{72}H_{126}O_{63} = 12(C_6H_{10}O_5).3H_2O$, bildet, bei 110° getrocknet, kugelige Aggregate mikroskopischer Nadeln vom Schmelzp. 176°, ist in kaltem Wasser und Weingeist (von 60 bis 70 Proc.) leicht, in starkem Alkohol (von 80 Proc. und mehr) fast gar nicht löslich, zeigt $\alpha_D = -23{,}5^0$, wirkt nicht reducirend, und ist etwas gährungsfähig; Barytwasser bezw. Bleiessig allein fällen es nicht, bei Zusatz von Alkohol bezw. Ammoniak erhält man jedoch die Verbindungen $C_{36}H_{66}O_{33}.12BaO$, $C_{36}H_{66}O_{33}.34PbO$, und ebenso auch $C_{36}H_{66}O_{33}.12CaO$; schon heisses Wasser bewirkt Hydrolyse (TANRET, C. r. 117, 50).

5. Synanthrin, bei 110° getrocknet, $C_{48}H_{82}O_{41} = 8(C_6H_{10}O_5).H_2O$, ist ein weisses amorphes Pulver vom Schmelzp. 170°, löst

sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, sowie in 10 Thln. Alkohol von 84 Proc., wirkt nicht reducirend, zeigt $\alpha_D = -17^0$, gährt bei Zusatz von Nährlösung leicht und vollständig, liefert mit Baryt- und Kalkwasser nebst Alkohol, sowie mit Bleiessig nebst Ammoniak, die Verbindungen $C_{48}H_{82}O_{41}.8CaO$, $C_{48}H_{92}O_{41}.5BaO(?)$, $C_{48}H_{82}O_{41}.22PbO$, und wird durch Erhitzen mit Wasser rasch hydrolysirt (TANRET, a. a. O.).

6. Lävulin (früher Synanthrose genannt), findet sich zu 8 bis 12 Proc. im Safte der Topinambur- und Helianthus-Knollen (DUBRUNFAUT, C. r. 42, 803; POPP, A. 156, 181; TOLLENS und DIECK, A. 198, 288; VILLE u. JOULIE, Bl. II, 7, 262), zu 20 Proc. in den jungen Wurzeln des Löwenzahnes (DRAGENDORFF), sowie nach BÖTTINGER (B. 22, 2709) und ETTI (B. 14, 1826) ziemlich reichlich in der Eichenrinde. Bei 100 bis 110° getrocknet, ist es eine weisse, poröse, hygroskopische und sehr zerfliessliche, amorphe Masse von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$, die nicht süss schmeckt, und keine ausgesprochene Drehung zeigt; in starkem Alkohol und in Aether ist es unlöslich, in Wasser sehr leicht löslich. Concentrirt man diese Lösung rasch bei 40 bis 50°, und lässt sie über Schwefelsäure verdunsten, so scheidet sich nach REIDEMEISTER ein Hydrat $C_6H_{10}O_5 + H_2O$ aus; fällt man sie mit Alkohol, so entsteht ein Alkoholat $C_6H_{10}O_5 + C_2H_6O$, welches jedoch seinen Alkohol schon beim Stehen über Schwefelsäure verliert. Lävulin wirkt nicht auf FEHLING'sche Lösung, wohl aber auf heisses Silbernitrat reducirend; Alkalien verändern es nicht, verdünnte Säuren ergeben etwas Lävulinsäure, Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure und Zuckersäure. Auch durch Invertin wird das Lävulin rasch und völlig in Fruktose übergeführt, und in längerer Berührung mit Hefe vergährt es daher vollständig; reine Hefe liefert hierbei sehr reinen und wohlschmeckenden Alkohol (LÉVY, C. r. 116, 1381). Die Verbindungen $C_6H_9KO_5$ und $C_6H_9NaO_5$ gewann REIDEMEISTER durch Vermischen der alkoholischen Lösungen; auch eine Baryum-, eine Blei-, und eine Nitroverbindung sind bekannt, jedoch nicht genauer untersucht. Entgegen dem Befunde früherer Forscher, soll nach REIDEMEISTER, sowie nach TANRET (C. r. 117, 50), das reine Lävulin bei der Hydrolyse nicht auch d-Glykose, sondern allein Fruktose liefern; TANRET vermuthet, dass solches reines Lävulin identisch mit seinem Synanthrin sei, während das früher beschriebene etwas Rohrzucker enthalten habe(?), der häufig neben Lävulin vorhanden ist.

7. Lävosin oder Cerosin, $C_{24}H_{44}O_{22} = 4(C_6H_{10}O_5.H_2O)$, fanden MUNTZ (C. r. 87, 679) und TANRET (C. r. 112, 293) in den unreifen Getreidekörnern, namentlich in Roggen, Weizen und Gerste, aus denen man es mit Alkohol von 50 Proc. auszieht; man fällt mit Barytwasser, zerlegt den Niederschlag mit Kohlensäure, und lässt das Filtrat über Schwefelsäure verdunsten. Lufttrocken ist Lävosin $C_6H_{10}O_5.H_2O$, bei 110° getrocknet $C_6H_{10}O_5$, und bildet eine weisse, amorphe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche, in Alkohol von 95 Proc. fast unlösliche Masse, die bei 145° erweicht, bei 160° schmilzt, das spec. Gew. 1,62 besitzt, und bei $c = 5$ eine Drehung von etwa $\alpha_D = -36°$ zeigt. Es wirkt nicht reducirend, wird von siedenden Alkalien nicht verändert, färbt sich nicht mit Jod, liefert mit Salpetersäure nur Oxalsäure, und ist nicht gährungsfähig. Durch kochendes Wasser oder durch verdünnte Säuren, nicht aber durch Invertin, wird es sehr leicht hydrolysirt, wobei anscheinend 3 Mol. Fruktose und 1 Mol. eines anderen, schwach rechtsdrehenden Zuckers entstehen. Die Verbindung $C_{24}H_{36}Ba_2O_{20}$ erhält man beim Eingiessen in Barytwasser, worin sie völlig unlöslich ist, während sie in Berührung mit Wasser allmählich in $C_{24}H_{38}BaO_{20}$ übergeht; Kalkhydrat liefert auf Alkoholzusatz $C_{24}H_{38}CaO_{20}$, alkoholischer Bleiessig $C_{24}H_{36}Pb_2O_{20}$, ammoniakalischer Bleiessig $C_{24}H_{34}Pb_3O_{20}$; ferner kennt man die Salze $C_{24}H_{39}KO_{20}$ und $C_{24}H_{39}NaO_{20}$, ein explosives Nitrat, und zwei Acetate: $C_{24}H_{28}(C_2H_3O)_{12}O_{20}$ ist amorph, schmilzt bei 80°, zeigt $\alpha_D = -18°$, und löst sich leicht in Chloroform, schwer in Aether; $C_{24}H_{24}(C_2H_3O)_{16}O_{20}$ bildet sich beim Acetyliren unter Zusatz von Chlorzink.

8. Phleïn, $C_{36}H_{62}O_{31} = 6C_6H_{10}O_5 + H_2O$, findet sich als Reservestoff zu etwa 10 Proc. in den Knollen von Phleum pratense, und zu etwa 5 Proc. in den Rhizomen von Baldingera arundinacea und ist ein zartes weisses Pulver doppeltbrechender Sphärokrystalle vom Schmelzp. 215°. In 100 Thln. kaltem Wasser lösen sich 3,26 Thle.; in heissem Wasser ist es gleichfalls schwer löslich, und wird durch dasselbe auch nur wenig verändert; in Alkohol ist es unlöslich, löst sich aber in Kalilauge, sowie in kalter starker Salzsäure. Das wasserfreie Phleïn zeigt, für $c = 5$ und $t = 17°$, $\alpha_D = -47{,}94$ bis $-48{,}12°$; FEHLING'sche Lösung reducirt es nicht, wohl aber heisse ammoniakalische Silberlösung. Mit Barythydrat giebt es einen, im Ueberschusse der Substanz löslichen Niederschlag; bei der Hydrolyse entsteht nur Fruktose (EKSTRAND und JOHANSON, B. 20, 3311).

9. Irisin, $C_{30}H_{52}O_{26} = 5(C_6H_{10}O_5).H_2O$, nach WALLACH (A. 234, 364), $C_{96}H_{160}O_{80}$ nach EKSTRAND u. MAUZELIUS (Chz. 13, R. 216), kommt in den Knollen der Schwertlilie vor, und ist lufttrocken ein weisses, nicht zerfliessliches, aus mikroskopischen Ketten kleiner, nicht doppeltbrechender Kügelchen bestehendes Pulver; mit Alkohol gefällt, bildet es aber doppeltbrechende Sphärokrystalle (WALLACH, B. 21, 396). In kaltem Wasser ist das Irisin etwa viermal löslicher als Inulin, und zwar nehmen 100 ccm 3,29 g auf (EKSTRAND und JOHANSON, B. 20, 3311); in heissem Wasser löst es sich so leicht, dass es selbst aus stark concentrirter Lösung nur auf Alkoholzusatz wieder auskrystallisirt. Wasserfrei schmilzt es bei 207° unter Zersetzung, wasserhaltig bei 160°; die Rotation $\alpha_D$ wurde für $c = 10$ und $t = 16°$ von WALLACH $= -51{,}54°$, und für $c = 5$ von EKSTRAND u. MAUZELIUS $= -51{,}20°$ bis $-52{,}24°$ gefunden. Irisin wirkt nicht reducirend, giebt mit Barytwasser eine Fällung, löst sich leicht in Natronlauge, sowie in kalter concentrirter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure, giebt beim Erwärmen letzterer Lösungen Lävulinsäure, und liefert bei der Hydrolyse leicht und rasch Fruktose. Seine Identität mit Phleïn erscheint nicht ausgeschlossen.

10. Graminin, $C_{36}H_{62}O_{31} = 6(C_6H_{10}O_5).H_2O$ nach EKSTRAND und JOHANSON (a. a. O.), $C_{48}H_{80}O_{40} = 8(C_6H_{10}O_5)$ nach EKSTRAND und MAUZELIUS, findet sich in den Rhizomen von Trisetum alpestre und verwandten Gräsern, sowie in gewissen Theilen von Baldingera arundinacea, ist aber nach WALLACH (B. 21, 396) möglicherweise mit Irisin bezw. Phleïn identisch. Es stellt ein feines, weisses, nicht zerfliessliches Pulver doppeltbrechender Sphärokrystalle dar, schmilzt wasserhaltig bei 209°, wasserfrei bei 220°, besitzt bei 100° getrocknet das spec. Gew. 1,522, und zeigt für $c = 5$ und $t = 12°$ $\alpha_D = -38{,}89$ bis $-44{,}47°$; in Alkohol ist es unlöslich, in kaltem Wasser aber recht leicht löslich, denn 100 Thle. nehmen bei 9° schon 22,8 Proc. auf. Graminin reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber FEHLING'sche Lösung, löst sich in kalter starker Salzsäure, giebt mit Barytwasser einen weissen Niederschlag, und liefert bei der Hydrolyse Fruktose.

11. Triticin, $C_{36}H_{60}O_{30} = 6(C_6H_{10}O_5)$. Diesen, bereits von MARGGRAF in der Queckenwurzel (Triticum repens) beobachteten Stoff, isolirten später REIDEMEISTER (Centr. 80, 808) und MÜLLER (A. ph. III, 2, 500), während EKSTRAND, JOHANSON, und MAUZELIUS (a. a. O.) ihn auch in den Wurzelknollen von Dracaena australis und rubra nachwiesen. Triticin ist ein weisses,

glänzendes, stark hygroskopisches, sehr zerfliessliches Pulver, das wasserfrei bei 160°, wasserhaltig viel niedriger (120 bis 160°) schmilzt, und je nach Wassergehalt und Reinheit Drehungen zeigt, die zwischen $\alpha_D = -36,61$ bis $-41,07°$ (für $c = 5$), und $\alpha_D = -43,5$ bis $-50,1°$ schwanken. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser aber sehr leicht löslich, und aus dieser Lösung kann man, ganz wie beim Lävulin, ein Hydrat $C_6H_{10}O_5 + H_2O$, bezw. ein Alkoholat $C_6H_{10}O_5 + C_2H_6O$, abscheiden. Triticin ist nicht gährungsfähig, und reducirt FEHLING'sche Lösung kaum, heisse Goldchlorid- und ammoniakalische Silber-Lösung aber erheblich; es liefert Verbindungen mit Kalium, Baryum und Blei, ein Nitrat, und eine Sulfosäure, die jedoch sämmtlich ungenügend charakterisirt sind, wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt, und liefert beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, sowie unter dem Einflusse der Diastase (nicht aber des Invertins) Fruktose. Identität mit Irisin ist nach TOLLENS nicht unmöglich.

12. Scillin oder Sinistrin, $(C_6H_{10}O_5)_n$, bildet nach SCHMIEDEBERG (H. 3, 112), REIDEMEISTER (a. a. O.), und RICHE und REMONT (A. ch. III, 18, 60; A. ch. V, 2, 291) einen Bestandtheil der weissen und rothen Meerzwiebel, und ist ein weisses hygroskopisches Pulver, das sich leicht in heissem Wasser, nicht in absolutem Alkohol löst, und ein Hydrat, $3(C_6H_{10}O_5) + H_2O$, sowie ein Alkoholat, $2(C_6H_{10}O_5) + C_2H_6O$, liefert. Es zeigt Linksdrehung, $\alpha_D = -34,61$ bis $-41,35°$, ist nicht gährungsfähig, reducirt kochende FEHLING'sche Lösung, giebt mit Barytwasser in concentrirter Lösung einen Niederschlag $2(C_6H_{10}O_5).BaO$, geht auch Verbindungen mit Kalium, Calcium, und Blei ein, wird durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt, durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt, und durch die Einwirkung von Säuren oder Diastase in Fruktose übergeführt.

13. Lävulan. Das Lävulan, $C_6H_{10}O_5$, kommt in den Melassen der Rübenzuckerfabriken vor, und scheidet sich beim Stehen von Melassenlösungen zuweilen in roher, gallertiger Form aus, in welcher es in Wasser und Alkohol unlöslich, jedoch löslich in heisser Kalkmilch ist. Das, aus dieser Lösung abgeschiedene, gereinigte, und durch Alkohol gefällte Lävulan ist, in noch wasserhaltigem Zustande, in kaltem und heissem Wasser löslich; völlig durch Alkohol entwässert, bildet es ein weisses, amorphes, höchst hygroskopisches Pulver vom Schmelzp. 250°, zeigt in wässeriger Lösung für $c = 5$ bis 30 die Drehung $\alpha_D = -221°$,

ist aber in kaltem Wasser unlöslich. In heissem Wasser löst es sich, und noch die Lösung in 200 Thln. Wasser gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte; durch einstündiges Kochen geht jedoch diese Eigenschaft verloren. Das Lävulan reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, wird von Bleizucker gar nicht, von Bleiessig nur in sehr concentrirter Lösung gefällt, giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure (entgegen einer anfänglichen irrthümlichen Angabe) keine Schleimsäure, und geht beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° quantitativ in Fruktose über (LIPPMANN, B. 14, 1509 und 25, 3216; Z. 31, 669).

14. Hefen-Lävulan. Ein Stoff, den man zweckmässigerweise mit diesem Namen bezeichnen kann, bildet einen Bestandtheil der Hefe, bezw. des Hefengummis, und ist aus dem concentrirten zweiten oder dritten wässerigen Hefenauszuge mittelst einer, durch Natron stark alkalisch gemachten Kupferlösung fällbar; beim Digeriren stärkefreier Presshefe mit Chloroformwasser, wobei die sog. Selbstgährung nicht eintritt, liefert die Hydrolyse dieses Lävulans durch ein, der Diastase ähnliches Enzym, viel Fruktose, und zwar häufig 4 bis 8 Proc. der Hefen-Trockensubstanz (SALKOWSKI, Centr. 89, 591 und 91, 224; H. 13, 506). CREMER (Biol. 31, 2; Z. 44, 490) vermuthet indessen, dass diese Angaben auf Irrthum beruhen.

Producte des Thierreiches enthalten ebenfalls zuweilen Fruktose; im Honig ist dieselbe stets zugleich mit d-Glykose enthalten, und ihr Procentgehalt steigt häufig bis zu 45 oder 50 Proc. an (BLYTH u. VILLIERS, B. 12, 671; GRÉGOIRE, Bl. B. 7, 148), d. h. die Zusammensetzung des Zuckergemisches nähert sich mehr oder weniger jener des Invertzuckers (s. diesen). Auffällig grosse Mengen Fruktose, nämlich 60 bis 62 Proc., fand HERISSON im Eucalyptushonig auf (Chz. 12, 1396), dieses Ergebniss ist aber von anderer Seite, wie es scheint nicht mit Unrecht, angezweifelt worden.

Im normalen Harne tritt Fruktose, bei manchen Individuen, nach Genuss grösserer Mengen Süssigkeiten oder Champagner vorübergehend auf (MORITZ, Centr. 91, 721; HAYCRAFT, H. 19, 137), auch findet sie sich (und zwar zuweilen als einzige Zuckerart) in gewissen, krankhaften, namentlich diabetischen Harnen, und zwar in wachsender Menge bei Einführung stark Stärkehaltiger Nahrung (SEEGEN, B. 18, R. 457 u. Chz. 8, 1809; COTTON, Bl. II, 33, 546; KÜLZ, Biol. 27, 228); die Beurtheilung solcher Harne muss jedoch stets mit grösster Vorsicht geschehen, da

nicht selten andere linksdrehende Bestandtheile vorhanden sind, z. B. Glykuronsäure-Verbindungen (PANSINI, Centr. 95, 166). Fruktose selbst wird übrigens auch vom Organismus der Diabetiker mehr oder weniger vollständig assimilirt, und nicht oder kaum im Harne wieder ausgeschieden (HELBIG, Centr. 93 b., 104).

Auf dem Wege chemischer Umwandlung ist Fruktose zuerst von BERTHELOT (A. ch. III, 50, 369) aus Mannit erhalten worden. Lässt man 1 Thl. Mannit (der vielleicht auch durch Dulcit oder Glycerin ersetzt werden kann) mit 10 Thln. Wasser und einer, $^1/_{20}$ Thle. Trockensubstanz entsprechenden Menge Testikelgewebe, bei 10 bis 20° in einem offenen Gefässe am Tageslichte stehen, so werden binnen 7 bis 30 Tagen, durch eine jedenfalls sehr tiefgreifende Reaction, deren Mechanismus nicht näher bekannt ist, bis 10 Proc. eines reducirenden, linksdrehenden, gährungsfähigen und auch in allen übrigen Eigenschaften mit d-Fruktose übereinstimmenden Zuckers gebildet. Im Wesentlichen scheint eine Oxydationsgährung vorzuliegen, ähnlich der von BROWN beobachteten: wie nämlich dieser Forscher fand, führen Bacterium xylinum, sowie Bacterium aceti, den Mannit fast quantitativ in d-Fruktose über, welche selbst sie aber nicht weiter zu vergähren vermögen (S. 49, 172 und 432; 50, 463; 51, 638).

Durch Oxydation von Mannit mit Salpetersäure soll nach BERTHELOT, sowie nach SCHEIBLER (Z. 24, 329), ebenfalls Fruktose entstehen; den Untersuchungen GORUP-BESANEZ's zufolge (A. 118, 257) handelt es sich jedoch hierbei nicht um d-Fruktose, sondern um die inactive sogenannte Mannitose (siehe weiter unten), und auch DAFERT (B. 17, 227; Z. 34, 574) gewann bei dieser höchst verwickelten Reaction ein nur sehr schwach linksdrehendes oder gar nicht drehendes, übrigens nicht ganz reines Product. Auch der, bei der Oxydation des Mannits sowie des Sorbits mit Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd, Brom, u. s. f., erhaltene, und als d-Fruktose angesprochene Zucker, ist bisher niemals völlig rein dargestellt worden.

Unzweifelhaft entsteht aber d-Fruktose durch Reduction des d-Glykosons aus d-Glykose mittelst Zinkstaub und Eisessig (FISCHER, B. 22, 87 und 23, 2121), sowie durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine eiskalte Lösung von saurem oxalsaurem Isoglykosamin (Fruktosamin) in 10 Thln. Wasser (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2569); diese bemerkenswerthen Reactionen vermitteln demnach den Uebergang von d-Glykose zu d-Fruktose.

Endlich wird Fruktose noch durch Hydrolyse zweier ihrer anhydridartigen Abkömmlinge erhalten, des Lävulosans und des Lävulosins. Das erstere bildet sich nach Gélis (A. ch. III, 57, 234) beim raschen Erhitzen des Rohrzuckers auf 160°, wobei er nach der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$$

in ein Gemenge von d-Glykose und Lävulosan zerfällt, aus dessen wässeriger Lösung man den Traubenzucker durch Vergährung mit Hefe entfernen kann; das verbleibende Lävulosan ist eine amorphe, farb- und geschmacklose Masse, zeigt Rechtsdrehung (etwa $\alpha_j = +15^\circ$), wirkt etwa halb so stark reducirend wie d-Glykose, und giebt beim Kochen mit verdünnten Säuren, oder mit Wasser unter Druck, leicht und rasch reine Fruktose. — Das Lävulosin beobachtete Wohl (B. 23, 2094) beim Erwärmen concentrirter Fruktoselösungen mit sehr geringen Mengen Salzsäure; es wird weiter unten näher besprochen werden.

Darstellung. Die Darstellung der Fruktose aus Invertzucker führte zuerst Dubrunfaut aus (C. r. 25, 307), und sie geschieht nach seiner, von ihm selbst (C. r. 69, 1366), von Girard (Bl. I, 33, 154), Weizsäcker und Jungfleisch (J. fabr. 31, 34), sowie Winter (Z. 37, 796) verbesserten Methode, am geeignetsten auf nachstehende Weise: Man invertirt 700 g Rohrzucker in zehnprocentiger Lösung durch zwölfstündiges Erwärmen mit 14 ccm Salzsäure auf 60°, kühlt diese Lösung auf — 5° ab, mischt auf je 10 g des verarbeiteten Rohrzuckers 6 g frisches, zu feinstem Staube gesiebtes, aus Marmor bereitetes Kalkhydrat hinzu, rührt $2^1/_2$ Minuten kräftig um, und filtrirt sofort durch einen Kühltrichter in ein zweites Gefäss. Die Masse, welche anfangs eine feine milchige Trübung zeigt, scheidet in der Kälte allmählich feine seidenglänzende Nadeln von Fruktosekalk aus, die man nach 24 Stunden in einer Handcentrifuge von der Mutterlauge trennt, mit Eiswasser ausdeckt, und trocken schleudert; die gereinigte Kalkverbindung suspendirt man in kaltem Wasser (20 bis 25° C.), zerlegt sie vorsichtig mit Oxalsäure, beseitigt deren Ueberschuss durch genaues Ausfällen mit Marmorpulver, oder besser mit reinem, nach Péligot's Angabe bereitetem Fruktosekalk (s. diesen), und concentrirt das Filtrat entweder durch Verdampfen bei möglichst niedriger Temperatur im Vacuum, unter Durchleitung eines indifferenten Gasstromes, oder durch wiederholtes theilweises Ausfrieren in einer Kältemischung, wobei das Eis jedesmal durch starkes Abpressen der (zu etwa $^1/_3$

gefrorenen) Masse abgeschieden werden muss. Spuren gelöst gebliebenen Calciumoxalates entfernt man am besten durch Fällen mit Alkohol.

Die Concentration der Invertzuckerlösung, sowie die Zeitdauer des Rührens (nach DUBRUNFAUT's ursprünglicher Vorschrift) so gross zu wählen, dass nach dem Einrühren des Kalkhydrates die ganze Flüssigkeit unter Temperaturerhöhung zu einer halbfesten krystallinischen Masse erstarrt, empfiehlt sich bei Darstellungen in kleinerem Maassstabe nicht, weil weder durch wiederholtes Auspressen, noch durch Auswaschen mit Eiswasser auf einer Saugpumpe, eine so völlige und rasche Reinigung des Fruktosekalkes zu erzielen ist, wie durch Krystallisation; mit Vortheil ist aber dieses Verfahren da anwendbar, wo es sich um die Abscheidung der Fruktose im Grossen, und aus stark verunreinigten Lösungen handelt, z. B. aus invertirter Melasse nach SCHERING (Ö. 22, 108; N. Z. 33, 72). Behufs beschleunigter Abscheidung und Reinigung des Fruktosekalkes hat DUBRUNFAUT (C. r. 25, 307) vorgeschlagen, die Invertzuckerlösung zunächst in Gährung zu versetzen, und diese zu unterbrechen, sobald sie etwas mehr als zur Hälfte verlaufen ist; die leichter gährende d-Glykose ist dann fast völlig zersetzt (s. hierüber weiter unten), und die Fruktoselösung daher weit reiner und reactionsfähiger. Die Zerlegung des, unmittelbar, oder nach vorheriger Vergährung der Invertzuckerlösung gewonnenen Fruktosekalkes, erfolgt nach SCHERING (a. a. O.) am zweckmässigsten, indem man die feste oder halbfeste, möglichst trocken gesaugte Masse, in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe, bei niedriger Temperatur (keinesfalls bei mehr als 5° C.) mit Kohlensäure unter Druck behandelt: es tritt rasch Verflüssigung ein, indem die in Freiheit gesetzte Fruktose den Rest des Fruktosekalkes leicht auflöst, und nach Beendigung der Operation kann man durch blosses Abcentrifugiren wasserhelle Syrupe von 30 und mehr Procenten Fruktosegehalt erhalten. In Gegenwart bereits fertiger Fruktoselösung kann man den Fruktosekalk auch ohne Druck zerlegen, doch ist dieses Verfahren weniger vortheilhaft. Will man den Fruktosesyrup noch weiter concentriren, so setzt man ihm allmählich so viel einer schwachen Säure (am besten Phosphorsäure) zu, dass er nach dem Eindicken noch ganz schwach sauer reagirt; die selbst gegen Spuren von Alkalien und Carbonaten von Alkalien oder alkalischen Erden höchst empfindliche Fruktose erhält sich dann völlig ungefärbt und unzersetzt.

Nach HERZFELD lässt sich auch durch Behandlung kalter verdünnter Invertzuckerlösungen mit feinst gemahlenem Aetzkalke, in der zur Darstellung von Zuckerkalk üblichen Weise (siehe bei Rohrzucker), die Fruktose fast vollständig in Gestalt einer Kalkverbindung ausfällen, die man dann wie angegeben weiter zerlegt.

Aus den nach den vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen, weissen oder blassgelben Syrupen, die Fruktose in fester Form abzuscheiden, gelang zuerst JUNGFLEISCH u. LEFRANC (C. r. 93, 547; Z. 31, 916), indem sie durch wiederholte Behandlung mit kaltem, absolutem Alkohol, der nur wenig Fruktose löst, die Hauptmasse derselben vom Wasser und den sonstigen Beimischungen organischer Natur zu befreien vermochten, ohne zugleich die Entstehung von Entwässerungsproducten zu veranlassen. Beim längeren Stehen des so gereinigten Syrups an einem kühlen Orte und in einem gut verschlossenen Gefässe, schiesst alsbald Fruktose in feinen Nadeln an, und schliesslich erstarrt die ganze Lösung zu einem Krystallbrei; löst man den gereinigten Syrup in warmem, absolutem Alkohol, so scheidet sich zwar beim Abkühlen der grösste Theil unverändert wieder ab, aus dem gelöst gebliebenen Antheile lassen sich aber leicht und rasch sehr reine Krystalle gewinnen.

Eine directe Reindarstellung von Fruktose aus Invertzuckersyrup mittelst absoluten Alkohols gelingt nicht (HERZFELD und WINTER, Z. 36, 108; WINTER, Z. 37, 796), und mit absolutem Alkohol und Aether ist sie zwar ausführbar, jedoch umständlich und quantitativ unbefriedigend, weil die d-Fruktose in Alkohol-Aether noch erhebliche Löslichkeit besitzt (HERZFELD, Z. 34, 433). Nach HERZFELD und LEHMANN (Z. 34, 993) verfährt man hierbei am besten in folgender Weise: Man dampft reine, aus Rohrzucker dargestellte Invertzuckerlösung vorsichtig zur Trockne ein, nimmt den Rückstand zweimal mit absolutem Alkohol auf, und verdampft diesen jedesmal unter Umrühren, löst nochmals in absolutem Alkohol, versetzt das Filtrat mit 1 Vol. Aether, erwärmt eine Stunde am Rückflusskühler über dem Wasserbade, und lässt dann die klare Lösung 36 Stunden im nämlichen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur stehen; die d-Glykose fällt beinahe quantitativ aus, und reisst dabei viel d-Fruktose mit sich nieder, der Rest der letzteren bleibt aber in der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit gelöst, und krystallisirt allmählich in warzenförmigen Gruppen feiner Nadeln. Es dürfte jedoch fraglich sein, ob das

so dargestellte Product einheitlicher Natur und völlig rein ist (s. hierüber weiter unten).

Nach WOLFF (B. 28, 160; Z. 45, 119) lässt sich die Trennung der Fruktose von der d-Glykose mittelst gewisser Hydrazinverbindungen der Letzteren bewirken. Kocht man z. B. reinen Invertzuckersyrup mit einer, zur Bindung des Traubenzuckers etwas mehr als ausreichenden Menge Benzhydrazid in absolut alkoholischer Lösung sechs Stunden am Rückflusskühler, verdampft hierauf am Wasserbade fast zur Trockne, und extrahirt mit möglichst wenig Alkohol, so wird wesentlich nur Fruktose gelöst, die man durch wiederholtes Fällen mit Aether, Krystallisiren aus Alkohol, und Absaugen mit wenig Alkohol, vom restlichen Benzhydrazide befreien kann.

Ein viel bequemeres und zweckmässigeres Ausgangsmaterial als der Invertzucker, ist, wie zuerst DUBRUNFAUT (a. a. O.) angab, das Inulin. DUBRUNFAUT empfahl, 1 Thl. reinstes, womöglich aschenfreies Inulin mit 5 bis 6 Thln. $^1/_2$- bis 1procentiger Schwefelsäure am Wasserbade zu digeriren bis Alkohol keine Fällung mehr giebt, hierauf vorsichtig mit Baryumcarbonat zu neutralisiren, und das mit Knochenkohle entfärbte Filtrat einzudampfen. Wesentlich verbesserte Vorschriften gaben HERZFELD (Z. 34, 433), HÖNIG und SCHUBERT (M. 8, 544; Z. 37, 999), sowie HÖNIG und JESSER (M. 9, 563; Z. 38, 1027); Letztere dampften die wässerige Fruktoselösung unterhalb 100° sehr allmählich zum Syrup ein, liessen diesen zwei bis drei Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen, und verrührten ihn dann mit einigen Krystallen fertiger Fruktose, wobei er rasch zu einer festen Masse schöner Nadeln gesteht; HERZFELD dagegen reinigte den anfänglich gewonnenen Syrup durch Behandlung mittelst völlig entwässertem, absolutem Alkohol und Aether bei sehr tiefer Temperatur. Aehnlich verfuhren auch JUNGFLEISCH und LEFRANC (C. r. 95, 547; Z. 31. 916), doch gelang es auch ihnen nicht, die Entstehung syrupöser, angenehm obstartig riechender, dunkel gefärbter Zersetzungsproducte zu vermeiden, deren Gegenwart die Abscheidung der Fruktose in hohem Maasse verzögert und erschwert. Um den schädlichen Einfluss der höheren Temperaturen zu vermeiden, empfahl WIECHMANN (Z. 41, 331), das Inulin in der Kälte zu hydrolysiren, indem man 18 g derselben mit 36 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84, nebst 516 ccm Wasser, während neun Tagen stehen lässt, hierauf genau mit Barythydrat neutralisirt, und das Filtrat vorsichtig concentrirt. Nach WOHL (B. 23, 2208)

ist indessen das eigentlich schädigende Element nur in zweiter Linie in der hohen Temperatur zu suchen, in erster hingegen in der Einwirkung einer zu grossen Säuremenge; er räth daher in folgender Weise zu verfahren: In einen ERLENMEYER'schen 500 ccm-Kolben bringt man 50 ccm Wasser, 200 g Inulin und, — je nachdem dieses ganz rein ist, bis 0,2 Proc., oder 0,2 bis 0,4 Proc. Asche enthält —, 0,01 Proc. bezw. 0,1 Proc. oder 0,10 bis 0,16 Proc. Salzsäure, erhitzt den in siedendes Wasser eingesetzten Kolben 30 Minuten unter öfterem Umrühren, neutralisirt mit Calciumcarbonat, giesst die dicke Masse in 1 Liter warmen, absoluten Alkohol, setzt eine Messerspitze Knochenkohle zu, filtrirt nach 12 Stunden von einer geringen Menge syrupösen Rückstandes ab, und trägt einige Krystalle Fruktose ein; man kann jedoch auch, gelinde erwärmend, im Vacuum zum dicken Syrup concentriren, diesen mit einigen Krystallen Fruktose verrühren und zwei bis drei Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen lassen, die krystallinisch erstarrte Masse in 3 bis 4 Thln. absolutem Alkohol lösen, und die nach 12 Stunden abfiltrirte Flüssigkeit mit einigen Fruktosekrystallen verreiben; binnen 24 Stunden erhält man so $^1/_3$, nach drei Tagen noch $^1/_6$ des Syrups an reiner wasserfreier Fruktose. WOHL's Vorschrift hat OST (F. 29, 648) in jeder Hinsicht bewährt gefunden, und erklärt sie, unter Einfügung der nachstehenden geringen Modificationen, für die beste und sicherste Darstellungsweise der Fruktose: Man erhitzt 100 g Inulin von 1 Proc. Aschengehalt mit 250 g Wasser und 0,5 g Salzsäure 30 Minuten lang im siedenden Wasserbade, neutralisirt mit 1,5 g Natriumcarbonat, engt auf dem Wasserbade bei 60° C., und zuletzt durch Verdunsten über Schwefelsäure zum dicken Syrup ein, zieht diesen mit absolutem Alkohol aus, lässt 24 Stunden stehen, und rührt in die klare abgegossene Lösung einige Krystalle Fruktose ein; binnen drei Tagen scheidet dann die Flüssigkeit fast alle Fruktose aus, und diese ist nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein. Nach DÜLL (Chz. 19, 216) erwärmt man zehnprocentige wässerige Inulinlösung mit 0,5 Volumprocenten Oxalsäure eine Stunde im siedenden Wasserbade, sättigt heiss mit Calciumcarbonat, concentrirt das Filtrat vorsichtig am Wasserbade, verdrängt das Wasser durch allmählichen Zusatz 95 procentigen Alkohols, nimmt den Syrup mit Alkohol von 95 Proc. auf, setzt der etwa 30 procentigen, bei 25 bis 30° C. gesättigten Lösung einen minimalen Ueberschuss absoluten Alkohols zu, lässt den schwachen Niederschlag absitzen, und verrührt die abge-

gossene klare Flüssigkeit mit einigen fertigen Fruktosekrystallen; sie erstarrt dann binnen Kurzem zu einer prachtvoll weissen Masse büschelförmig vereinigter Nadeln, die man absaugt, mit absolutem Alkohol und Aether entwässert, und im Vacuum über Schwefelsäure trocknet.

Handelt es sich nur um rasche Darstellung einer Fruktose-haltigen Lösung, z. B. als Vorlesungsversuch, so kann man nach FISCHER (B. 23, 2125), auch eine erkaltete Lösung von 5 g Mannit und 12 g Krystallsoda in 40 ccm Wasser mit 5 g Brom durchschütteln, mit schwefliger Säure entbromen, und mit Alkali übersättigen; nach fünf Minuten langer Einwirkung des Broms enthält die Flüssigkeit schon viel Fruktose, und wirkt z. B. stark reducirend.

Formel. Aus den neueren Untersuchungen von HERZFELD und WINTER (Z. 36, 108; A. 244, 274), WINTER (Z. 37, 796; A. 244, 295), HÖNIG und SCHUBERT (M. 8, 559; Z. 37, 999), sowie HÖNIG und JESSER (M. 9, 562; Z. 38, 1027), ergiebt sich übereinstimmend die Richtigkeit der schon von DUBRUNFAUT, PÉLIGOT, BERTHELOT, und anderen Forschern, aufgestellten Formel $C_6H_{12}O_6$ für die reine Fruktose; dass diese Formel auch der wirklichen Moleculargrösse entspricht, geht aus den Beobachtungen DÜLL's (Chz. 19, 216), sowie aus den von BROWN und MORRIS (N. 57, 196) nach der Methode RAOULT's angestellten Versuchen über Invertzucker hervor. Die Constitution der Fruktose, aus welcher sich ihre Zugehörigkeit zu den Ketosen ersehen lässt, ist nach KILIANI (B. 19, 221) $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$; ihre Configuration giebt FISCHER (B. 24, 2683) durch folgendes Bild wieder:

```
      CH₂OH
        |
        CO
        |
   HO—C—H
        |
    H—C—OH
        |
    H—C—OH
        |
      CH₂OH.
```

Synthese. Durch die, bereits oben angedeutete Ueberführung des d-Glykosons und des Isoglykosamins in d-Fruktose, ist eine Synthese dieser Zuckerart gegeben, da sich d-Glykoson und Isoglykosamin beide aus d-Phenylglykosazon gewinnen lassen,

dieses selbst aber durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf synthetisch dargestellte d-Mannose oder d-Glykose erhalten werden kann (FISCHER, B. 23, 386; Z. 40, 707).

### 2. Physikalische Eigenschaften.

Krystalle. Aus absolut alkoholischer, methylalkoholischer, und alkoholisch-ätherischer, sowie unter Umständen auch aus reiner concentrirter wässeriger Lösung, scheidet sich wasserfreie Fruktose, $C_6H_{12}O_6$, zunächst in kugeligen Gruppen, oder als Krystallbrei farbloser, feiner, seidenglänzender, bis 10 mm langer Nadeln ab, die nach JUNGFLEISCH und LEFRANC (a. a. O.) bei 95°, nach OST (F. 29, 637) bei 95 bis 105° schmelzen. Durch Umkrystallisiren derselben erhielten HÖNIG und SCHUBERT, HÖNIG und JESSER (a. a. O.), sowie OST (B. 24, 1636; Z. 42, 47), und PARCUS und TOLLENS (A. 257, 167), compacte Warzen und Krusten schöner durchsichtiger Prismen vom spec. Gew. 1,6691 bei 17,5°, oder gut ausgebildete, wasserhelle, grosse und dicke, sehr harte Krystalle, die so süss wie Rohrzucker schmeckten, und gar nicht hygroskopisch, vielmehr so beständig waren, dass sie, wenn nach mehrtägigem Stehen in feuchter Luft etwas zerflossen, doch im warmen Zimmer bald wieder völlig erhärteten. Nach SCHUSTER (M. 8, 559; Z. 37, 999) gehören die Krystalle der wasserfreien Fruktose dem rhombischen Systeme an, besitzen das Axenverhältniss $a:b:c = 0,8001:1:0,9067$ und den Axenwinkel 65° 10′, zeigen einzeln aufgewachsen prismatischen, zu Gruppen vereint pyramidalen Habitus, und neigen zur Zwillingsbildung und Hemimorphie; ihre optischen Eigenschaften erinnern an jene des weinsauren Kalium-Natriums und Ammonium-Natriums, und würden mit der Existenz zweier enantiomorpher Formen der Fruktose wohl vereinbar sein.

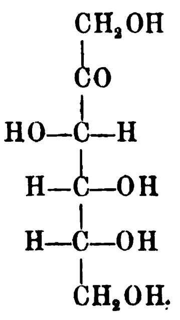
Ein Hydrat der Fruktose, welches schon JUNGFLEISCH und LEFRANC wahrgenommen hatten, gewannen HÖNIG und JESSER (a. a. O.) durch mehrtägiges Stehen concentrirten, mit einigen festen Krystallen verrührten Fruktosesyrups, im Vacuum über Schwefelsäure; dieses Hydrat hat die Formel $(C_6H_{12}O_6)_2 + H_2O$, verliert sein Krystallwasser leicht schon beim andauernden Stehen über Schwefelsäure, und krystallisirt in langen weissen Nadeln, oder in prachtvollen, lebhaft glänzenden Wavellitgruppen.

Die von HERZFELD (Z. 34, 433), LEHMANN (Z. 34, 993), HERZFELD und WINTER (Z. 36, 108; A. 244, 274), sowie WINTER (Z. 37,

gossene klare Flüssigkeit mit einigen fertigen Fruktosekrystallen; sie erstarrt dann binnen Kurzem zu einer prachtvoll weissen Masse büschelförmig vereinigter Nadeln, die man absaugt, mit absolutem Alkohol und Aether entwässert, und im Vacuum über Schwefelsäure trocknet.

Handelt es sich nur um rasche Darstellung einer Fruktose-haltigen Lösung, z. B. als Vorlesungsversuch, so kann man nach FISCHER (B. 23, 2125), auch eine erkaltete Lösung von 5 g Mannit und 12 g Krystallsoda in 40 ccm Wasser mit 5 g Brom durchschütteln, mit schwefliger Säure entbromen, und mit Alkali übersättigen; nach fünf Minuten langer Einwirkung des Broms enthält die Flüssigkeit schon viel Fruktose, und wirkt z. B. stark reducirend.

Formel. Aus den neueren Untersuchungen von HERZFELD und WINTER (Z. 36, 108; A. 244, 274), WINTER (Z. 37, 796; A. 244, 295), HÖNIG und SCHUBERT (M. 8, 559; Z. 37, 999), sowie HÖNIG und JESSER (M. 9, 562; Z. 38, 1027), ergiebt sich übereinstimmend die Richtigkeit der schon von DUBRUNFAUT, PÉLIGOT, BERTHELOT, und anderen Forschern, aufgestellten Formel $C_6H_{12}O_6$ für die reine Fruktose; dass diese Formel auch der wirklichen Moleculargrösse entspricht, geht aus den Beobachtungen DÜLL's (Chz. 19, 216), sowie aus den von BROWN und MORRIS (N. 57, 196) nach der Methode RAOULT's angestellten Versuchen über Invertzucker hervor. Die Constitution der Fruktose, aus welcher sich ihre Zugehörigkeit zu den Ketosen ersehen lässt, ist nach KILIANI (B. 19, 221) $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$; ihre Configuration giebt FISCHER (B. 24, 2683) durch folgendes Bild wieder:




Synthese. Durch die, bereits oben angedeutete Ueberführung des d-Glykosons und des Isoglykosamins in d-Fruktose, ist eine Synthese dieser Zuckerart gegeben, da sich d-Glykoson und Isoglykosamin beide aus d-Phenylglykosazon gewinnen lassen.

dieses selbst aber durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf synthetisch dargestellte d-Mannose oder d-Glykose erhalten werden kann (FISCHER, B. 23, 386; Z. 40, 707).

## 2. Physikalische Eigenschaften.

Krystalle. Aus absolut alkoholischer, methylalkoholischer, und alkoholisch-ätherischer, sowie unter Umständen auch aus reiner concentrirter wässeriger Lösung, scheidet sich wasserfreie Fruktose, $C_6H_{12}O_6$, zunächst in kugeligen Gruppen, oder als Krystallbrei farbloser, feiner, seidenglänzender, bis 10 mm langer Nadeln ab, die nach JUNGFLEISCH und LEFRANC (a. a. O.) bei 95°, nach OST (F. 29, 637) bei 95 bis 105° schmelzen. Durch Umkrystallisiren derselben erhielten HÖNIG und SCHUBERT, HÖNIG und JESSER (a. a. O.), sowie OST (B. 24, 1636; Z. 42, 47), und PARCUS und TOLLENS (A. 257, 167), compacte Warzen und Krusten schöner durchsichtiger Prismen vom spec. Gew. 1,6691 bei 17,5°, oder gut ausgebildete, wasserhelle, grosse und dicke, sehr harte Krystalle, die so süss wie Rohrzucker schmeckten, und gar nicht hygroskopisch, vielmehr so beständig waren, dass sie, wenn nach mehrtägigem Stehen in feuchter Luft etwas zerflossen, doch im warmen Zimmer bald wieder völlig erhärteten. Nach SCHUSTER (M. 8, 559; Z. 37, 999) gehören die Krystalle der wasserfreien Fruktose dem rhombischen Systeme an, besitzen das Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}8001:1:0{,}9067$ und den Axenwinkel 65° 10′, zeigen einzeln aufgewachsen prismatischen, zu Gruppen vereint pyramidalen Habitus, und neigen zur Zwillingsbildung und Hemimorphie; ihre optischen Eigenschaften erinnern an jene des weinsauren Kalium-Natriums und Ammonium-Natriums, und würden mit der Existenz zweier enantiomorpher Formen der Fruktose wohl vereinbar sein.

Ein Hydrat der Fruktose, welches schon JUNGFLEISCH und LEFRANC wahrgenommen hatten, gewannen HÖNIG und JESSER (a. a. O.) durch mehrtägiges Stehen concentrirten, mit einigen festen Krystallen verrührten Fruktosesyrups, im Vacuum über Schwefelsäure; dieses Hydrat hat die Formel $(C_6H_{12}O_6)_2 + H_2O$, verliert sein Krystallwasser leicht schon beim andauernden Stehen über Schwefelsäure, und krystallisirt in langen weissen Nadeln, oder in prachtvollen, lebhaft glänzenden Wavellitgruppen.

Die von HERZFELD (Z. 34, 433), LEHMANN (Z. 34, 993), HERZFELD und WINTER (Z. 36, 108; A. 244, 274), sowie WINTER (Z. 37,

796; A. 244, 295) aus Inulin und Invertzucker gewonnene, und als Fruktose beschriebene Substanz, krystallisirte aus absolutem Alkohol oder Alkoholäther in warzenförmigen Gruppen schöner Nadeln von grosser Zerfliesslichkeit und Hygroskopicität, zersetzte sich, auch wenn von Alkohol völlig befreit, schon bei 50° unter Bräunung und bei 60 bis 65° bereits unter Wasserabspaltung, konnte nur im Vacuum mittelst Phosphorsäureanhydrid, unter völligem Luftausschluss, getrocknet werden, und entsprach dann der Formel $C_6H_{12}O_6$. Diese Eigenschaften, sowie auch das abweichende Drehungsvermögen (s. unten), weisen darauf hin, dass die betreffende Substanz nicht d-Fruktose gewesen sein kann. HERZFELD (M. 9, 571 und Z. 38, 1040) hielt zunächst das Vorliegen einer besonderen Modification oder einer gleichzeitig entstandenen zweiten Zuckerart für möglich, LIPPMANN (Chz. 9, 42) vermuthete die Gegenwart von tieferen Entwässerungsproducten, HÖNIG und SCHUBERT die von rechtsdrehenden Dextrinen (was aber für die aus Invertzucker gewonnenen Präparate nicht gelten kann); WINTER endlich ist der Ansicht (Z. 37, 796), dass sich aus den alkoholischen Lösungen überhaupt nicht Fruktose krystallinisch abgeschieden habe, sondern ein Fruktose-Alkoholat oder Fruktose-Aethylat, etwa $C_6H_{11}(C_2H_5)O_6$. Dieses nämliche Product erhalte man, beim raschen Eindicken alkoholischer Lösungen, als amorphe, weisse, halbfeste, undurchsichtige Paste, die etwas hygroskopisch sei, und auch nach Vertreibung alles Alkohols immer noch die Jodoform-Reaction gebe, während der Eindampfrückstand einer wässerigen Lösung der Fruktose selbst, stets syrupös, durchsichtig, und stark hygroskopisch befunden werde. Die analytisch gefundenen Zahlen, welche gut zur Formel $C_6H_{12}O_6$ passen, stehen allerdings mit WINTER's Hypothese nicht im Einklange, man müsste denn annehmen, dass beim Trocknen der ursprünglichen Krystalle eine Zersetzung eintrete, und Fruktose zurückbleibe.

Specifisches Gewicht. Für das reine krystallisirte Anhydrid fanden HÖNIG und JESSER (M. 9, 562; Z. 38, 1027) bei 17,5° C. das spec. Gew. 1,6691. Wässerige Lösungen des Anhydrides zeigten bei 17,5° C.:

| Proc. Anhydrid | spec. Gew. | Proc. Anhydrid | spec. Gew. |
|---|---|---|---|
| 6 | 1,02150 | 16 | 1,06503 |
| 7 | 1,02575 | 17 | 1,06950 |
| 8 | 1,03012 | 18 | 1,07380 |
| 9 | 1,03447 | 19 | 1,07825 |

| Proc. Anhydrid | spec. Gew. | Proc. Anhydrid | spec. Gew. |
|---|---|---|---|
| 10 | 1,03870 | 20 | 1,08253 |
| 11 | 1,04303 | 21 | 1,08700 |
| 12 | 1,04747 | 22 | 1,09137 |
| 13 | 1,05175 | 23 | 1,09588 |
| 14 | 1,05620 | 24 | 1,10030 |
| 15 | 1,06053 | 25 | 1,10488 |

Ost fand bei seinen Untersuchungen (a. a. O.) folgende Werthe ($t = 20^0$):

| Proc. Anhydrid | spec. Gew., $d_4^{20}$ | Proc. Anhydrid | spec. Gew., $d_4^{20}$ |
|---|---|---|---|
| 1,0100 | 1,0021 | 7,8051 | 1,0295 |
| 1,0324 | 1,0022 | 8,9724 | 1,0341 |
| 1,9949 | 1,0062 | 9,8195 | 1,0379 |
| 2,0263 | 1,0063 | 10,5199 | 1,0405 |
| 4,9395 | 1,0177 | 18,5161 | 1,0748 |
| 4,9575 | 1,0178 | 20,2638 | 1,0821 |
| 4,9710 | 1,0178 | 29,7995 | 1,1263 |
| | | 30,1157 | 1,1279 |

Löslichkeit. In Wasser, Weingeist, und nach Berthelot auch in Glycerin, ist Fruktose schon in der Kälte leicht zu farblosen, sehr süssen Syrupen löslich; in kaltem, absolutem Alkohol löst sie sich sehr wenig, in heissem, sowie in heissem Methylalkohol reichlich (Sorokin, J. pr. II. 37, 291), und in Aetheralkohol, abweichend von fast allen anderen Zuckerarten, ganz erheblich (Herzfeld, Z. 34, 433; Lehmann, Z. 34, 993). Wässerige und alkoholische Lösungen reiner Fruktose können, bei neutraler Reaction, am siedenden Wasserbade ohne jede Zersetzung oder Färbung zum dicken Syrup eingedampft werden (Ost, a. a. O.); ältere, gegentheilige Angaben, bezogen sich auf unreine oder nicht genügend gereinigte Präparate.

Calorische Eigenschaften. Die Verbrennungswärme der d-Fruktose ist bei constantem Volum 3755 cal. für 1 g und 675,9 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 675,9 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme beträgt 302,1 Cal. (Stohmann und Langbein, J. pr. II, 45, 305).

Ueber die Gefrierpunkts-Erniedrigung $t$ beim Lösen von Fruktose in Wasser liegen einige Versuche von Abegg vor (Z. Ph. 15, 222); bezeichnet $n$ die Concentration in g-Mol. auf 1 Liter Lösung, so hat man

| $n$ | $t$ |
|---|---|
| 0,554 | 1,115 |
| 1,065 | 2,350 |
| 1,385 | 3,210 |
| 2,130 | 5,630 |
| 2,770 | 8,420 |

Optisches Verhalten. Bereits MITSCHERLICH (1842) und DUBRUNFAUT (C. r. 42, 901) beobachteten eine erhebliche Abhängigkeit des Drehungsvermögens der Fruktose von der Temperatur; DUBRUNFAUT gab als Betrag desselben an: bei 14° $\alpha_j = -106°$ (etwa $\alpha_D = -93°$), bei 52° $\alpha_j = -79,5°$, bei 90° $\alpha_j = -53,0°$. Seither sind, mit Hülfe von Präparaten der verschiedensten Herkunft und Reinheit, eine grosse Anzahl von Werthen gemessen oder berechnet worden, deren wichtigste nachstehend aufgeführt werden sollen, da sie ein lehrreiches Beispiel der Schwierigkeiten bieten, mit denen die Feststellung scheinbar ganz einfacher Constanten zuweilen verknüpft ist. Es fanden so z. B.:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Für | $t = 0$, | $c = 10,0$ | : $\alpha_D = -101,22°$ | (JUNGFLEISCH und GRIMBERT, C. r. 108, 444) |
| „ | $t = 0$, | $c = 48,75$ | : $\alpha_D = -105,76°$ | (JUNGFLEISCH und GRIMBERT, S. ind. 34, 271) |
| „ | $t = 5$, | $c = 10,0$ | : $\alpha_D = -98,42°$ | (JUNGFLEISCH und GRIMBERT, C. r. 108, 444) |
| „ | $t = 7$, | $c = 9,75$ | : $\alpha_D = -97,31°$ | (JUNGFLEISCH u. GRIMBERT, S. ind. 34, 271) |
| „ | $t = 7$, | $c = 48,75$ | : $\alpha_D = -102,20°$ | (JUNGFLEISCH u. GRIMBERT, S. ind. 34, 271) |
| „ | $t = 8$, | $c = 10,0$ | : $\alpha_D = -95,62°$ | (JUNGFLEISCH u. GRIMBERT, C. r. 108, 444) |
| „ | $t = 9$, | $c = 23,49$ | : $\alpha_D = -101,49°$ | (HÖNIG und JESSER, M. 9, 562) |
| „ | $t = 12$, | — | : $\alpha_D = -80,1°$ | (EKSTRAND und JOHANSON, B. 21. 594) |
| „ | $t = 12$, | $c = 9,75$ | : $\alpha_D = -94,51°$ | (JUNGFLEISCH u. GRIMBERT, a. a. O.) |
| „ | $t = 12$, | $c = 10,0$ | : $\alpha_D = -94,66°$ | „ „ „ |
| „ | $t = 12$, | $c = 9,08$ | : $\alpha_D = -95,29°$ | (HÖNIG und JESSER, a. a. O.) |
| „ | $t = 12,8$, | $c = 4,88$ | : $\alpha_D = -93,83°$ | (JUNGFLEISCH u. GRIMBERT, a. a. O.) |
| „ | $t = 12$, | $c = 1,0$ | : $\alpha_D = -92,5°$ | (KILIANI, B. 13, 2427) |
| „ | $t = 14$, | $c = 4,0$ | : $\alpha_D = -93,7°$ | „ „ |
| „ | $t = 14$, | $c = 10,0$ | : $\alpha_D = -93,88°$ | (JUNGFLEISCH u. GRIMBERT, a. a. O.) |
| „ | $t = 14$, | — | : $\alpha_D = -100,0°$ | (NEUBAUER, B. 10, 827) |
| „ | $t = 14$, | — | : $\alpha_j = -106,0°$ | (DUBRUNFAUT, C. r. 42, 901) |
| „ | $t = 14,4$, | $c = 23,49$ | : $\alpha_D = -97,54°$ | (HÖNIG und JESSER, a. a. O.) |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Für | $t = 15$, | — | $: \alpha_D =$ | $-$ 80,75° | (Tanret, J. ph. V, 28, 57) |
| „ | $t = 15$, | — | $: \alpha_D =$ | $-$ 92,6° | (Prantl, a. a. O.) |
| „ | $t = 15$, | — | $: \alpha_D =$ | $-$ 93,8° | (O'Sullivan, Z. 42, 690) |
| „ | $t = 15$, | — | $: \alpha_D =$ | $-$ 100,0° | (Rotondi, Centr. 87, 219) |
| „ | $t = 15$, | — | $: \alpha_D =$ | $-$ 100,0° | (Zecchini, Centr. 87, 204) |
| „ | $t = 15$, | — | $: \alpha_j =$ | $-$ 103,86° | (Prantl, a. a. O.) |
| „ | $t = 15$, | — | $: \alpha_j =$ | $-$ 106,0° | (O'Sullivan, a. a. O.) |
| „ | $t = 15$, | — | $: \alpha_j =$ | $-$ 108,8° | (Allen, N. 42, 177) |
| „ | $t = 15$, | — | $: \alpha_j =$ | $-$ 136,4° | (Dragendorff, a. a. O.) |
| „ | $t = 15$, | $c =$ 9,08 | $: \alpha_D =$ | $-$ 93,53° | (Hönig und Jesser, a. a. O.) |
| „ | $t = 16$, | $c =$ 48,75 | $: \alpha_D =$ | $-$ 97,62° | (Jungfleisch u. Grimbert, a. a. O.) |
| „ | $t = 17$, | $c =$ 9,75 | $: \alpha_D =$ | $-$ 91,55° | „ „ „ |
| „ | $t = 18$, | — | $: \alpha_j =$ | $-$ 130,7° | (Dragendorff, a. a. O.) |
| „ | $t = 19$, | $c =$ 7,66 | $: \alpha_D =$ | $-$ 92,23° | (Herzfeld, Z. 38, 1040) |
| „ | $t = 19$, | — | $: \alpha_D =$ | $-$ 93,00° | (Seegen, B. 18, R. 457) |
| „ | $t = 20$, | $c =$ 10,0 | $: \alpha_D =$ | $-$ 81,90° | (Wiechmann, Z. 42, 445) |
| „ | $t = 20$, | $c =$ 9,75 | $: \alpha_D =$ | $-$ 89,90° | (Jungfleisch u. Grimbert, a. a. O.) |
| „ | $t = 20$, | $c =$ 10,0 | $: \alpha_D =$ | $-$ 90,18° | „ „ „ |
| „ | $t = 20$, | $c =$ 10,0 | $: \alpha_D =$ | $-$ 90,72° | (Hönig und Jesser, a. a. O.) |
| „ | $t = 20$, | $c =$ 10,0 | $: \alpha_D =$ | $-$ 90,76° | (Wohl, B. 23, 2090) |
| „ | $t = 20$, | $c =$ 10,0 | $: \alpha_D =$ | $-$ 92,00° | (Tollens, B. 24, 2000) |
| „ | $t = 20$, | $c =$ 10,0 | $: \alpha_D =$ | $-$ 92,25° | (Tollens und Parcus, A. 257, 167) |
| „ | $t = 20$, | $c =$ 8,0 | $: \alpha_D =$ | $-$ 92,86° | (Ost, F. 29, 637) |
| „ | $t = 20$, | $c =$ 10,0 | $: \alpha_D =$ | $-$ 92,96° | „ „ |
| „ | $t = 20$, | $c =$ 10,0 | $: \alpha_D =$ | $-$ 93,01° | (Ost, B. 24, 1636) |
| „ | $t = 20$, | $c =$ 10,0 | $: \alpha_D =$ | $-$ 93,08° | (Tollens, B. 24, 2000) |
| „ | $t = 20$, | — | $: \alpha_D =$ | $-$ 94,86° | (Kanonnikoff, Centr. 91 b., 851) |
| „ | $t = 20,2$, | $c =$ 9,08 | $: \alpha_D =$ | $-$ 90,42° | (Hönig und Jesser, a. a. O.) |
| „ | $t = 20,6$, | $c =$ 23,49 | $: \alpha_D =$ | $-$ 93,56° | „ „ „ |
| „ | $t = 22$, | — | $: \alpha_j =$ | $-$ 82,9° | (Dragendorff, a. a. O.) |
| „ | $t = 22$, | $c =$ 3,66 | $: \alpha_j =$ | $-$ 89,74° | (Hönig und Schubert, M. 8, 559) |
| „ | $t = 25$, | — | $: \alpha_D =$ | $-$ 80,0° | (Fischer und Tafel, B. 20, 2569) |
| „ | $t = 28$, | $c =$ 48,75 | $: \alpha_D =$ | $-$ 90,39° | (Jungfleisch u. Grimbert, a. a. O.) |
| „ | $t = 30,4$, | $c =$ 9,08 | $: \alpha_D =$ | $-$ 83,47° | (Hönig und Jesser, a. a. O.) |
| „ | $t = 33,4$, | $c =$ 23,49 | $: \alpha_D =$ | $-$ 84,29° | „ „ „ |
| „ | $t = 39,9$, | $c =$ 9,08 | $: \alpha_D =$ | $-$ 77,16° | „ „ „ |
| „ | $t = 40$, | $c =$ 48,75 | $: \alpha_D =$ | $-$ 82,53° | (Jungfleisch u. Grimbert, a. a. O.) |
| „ | $t = 44,6$, | $c =$ 23,49 | $: \alpha_D =$ | $-$ 76,88° | (Hönig und Jesser, a. a. O.) |
| „ | $t = 52,0$, | — | $: \alpha_j =$ | $-$ 79,5° | (Dubrunfaut, a. a. O.) |
| „ | $t = 90$, | — | $: \alpha_j =$ | $-$ 53,0° | „ „ |
| „ | ? , | — | $: \alpha_D =$ | $-$ 81,99° | (Tollens und Dieck, A. 198, 239) |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Für | ? | , | — | : $\alpha_D = -$ 81,3° (TANRET, C. r. 116, 514) |
| „ | ? | , | — | : $\alpha_D = -$ 83,6° „ „ |
| „ | ? | , | — | : $\alpha_D = -$ 85,24° (BAUER, L. V. 45, 293) |
| „ | ? | , | — | : $\alpha_D = -$ 85,6° (TANRET, C. r. 116, 514) |
| „ | ? | , | — | : $\alpha_D = -$ 92,63° (DAFERT, Z. 34, 574) |
| „ | ? | , | — | : $\alpha_D = -$ 94,0° (DÜLL, Chz. 19, 216) |
| „ | ? | , | $c =$ 12,80 | : $\alpha_j = -$ 104,0° (JODIN, C. r. 58, 613) |
| „ | ? | , | $c =$ 5,00 | : $\alpha_j = -$ 106,0° „ „ |
| „ | ? | , | — | : $\alpha_j = -$ 106,0° (REIDEMEISTER, Centr. 80, 808). |

Die ausserordentlichen Differenzen dieser Werthe (von denen man die auf $\alpha_j$ bezüglichen, nach dem Verhältnisse $\alpha_j = : \alpha_D = 1,129 : 1$, jedoch nur sehr annähernd, auf $\alpha_D$ umrechnen kann), beruhen zum Theile auf offenbarer Unreinheit der Präparate, z. B. einiger aus Inulin, Inulenin, Pseudoinulin, Graminin, Isoglykosamin, u. s. f., dargestellten; zum Theile aber kommen in ihnen die früher unbekannten, oder doch unterschätzten Einflüsse der Temperatur, der Concentration und der Birotation zum Ausdrucke, sowie die Folgen der leichten Zersetzlichkeit der Fruktose durch Wärme, Säuren, u. s. w.

Was den Einfluss der Temperatur anbelangt, so hatte, wie schon oben angeführt, bereits DUBRUNFAUT denselben wahrgenommen, und die Zu- bezw. Abnahme der Rotation mit sinkender bezw. steigender Wärme, für je 1° C. auf 0,62° Drehung angegeben; aus der Formel ZECCHINI's (Centr. 87, 204), nach welcher die Linksdrehung der Fruktose, zwischen $t = 0°$ bis $t = 31°$, $[100 - 0,70\ (t - 15)]°$ beträgt, berechnet sich für je 1° C. $\pm$ 0,70°, aus den Versuchen von DAFERT (Z. 34, 574) $\pm$ 0,68°. In bester Uebereinstimmung mit dieser Zahl steht die von HÖNIG und JESSER (M. 9, 562) ermittelte, $\pm$ 0,681°; es ergab sich nämlich für $c = 9,087$ $\alpha_D = -103,924 + 0,67142\ t$, und für $c = 23,4979$ $\alpha_D = -107,561 + 0,691995\ t$, woraus sich für 1° C. $\pm$ 0,681°, und allgemein $\alpha_D^t = -\alpha_{20}^t + 0,67142\ t$ ableitet. JUNGFLEISCH und GRIMBERT (S. ind. 34, 271; Z. 38, 896) fanden für $c = 9,750$ $\alpha_D$ bei 7° — 97,31°, bei 17° — 91,55°, bei 20° — 89,90°, und für $c = 48,75$ $\alpha_D$ bei 0° — 105,76°, bei 7° — 102,20°, bei 16° — 97,62°, bei 28° — 90,39°, bei 40° — 82,53°, und berechneten hieraus für 1° C. $\pm$ 0,56° Drehungsdifferenz, welche Zahl jedoch weniger vertrauenswürdig erscheint als die vorher angeführte. Erwähnenswerth ist es, dass beim Erwärmen einer Fruktoselösung die Drehung nicht sogleich, sondern nur allmählich auf

den entsprechenden neuen Werth sinkt, und meist erst nach etwa einer halben Stunde constant wird (HERZFELD, Z. 34, 430).

Den **Einfluss der Concentration** bei constanter Temperatur geben, für $t = 20^0$, HÖNIG und JESSER (a. a. O.) durch die Formel wieder: $\alpha_D^{20} = -113{,}9635 + 0{,}25831\ (100 - p)$, woraus für $p = 100$, also für trocken gedachtes Fruktoseanhydrid, $\alpha_D = -113{,}96^0$ folgt; wechselt die Temperatur ebenfalls, so treten auch proportionale Aenderungen des Drehungsvermögens ein, welche für die verschiedenen Concentrationen parallel verlaufen, und für deren Berechnung man die bereits angeführte Formel $\alpha_D^t = -\alpha_{20}^t + 0{,}67142\ t$ benutzen kann. Eine Formel, welche gleichzeitig den Einfluss von Temperatur **und** Concentration berücksichtigt, stellten HÖNIG und JESSER (M. 9, 562), BORNTRAEGER (Z. ang. 1889, 481; Z. 40, 282), sowie JUNGFLEISCH und GRIMBERT (a. a. O.) auf; nach Letzteren ist, für $c < 40$ und $t = 0$ bis $40^0$, die Linksdrehung $\alpha_D = -[101{,}38 - 0{,}56\ t + 0{,}108\ c]^0$, also z. B. für $t = 17^0$ und $c = 9{,}750$, $19{,}5$, $39{,}0$, $48{,}75$, $\alpha_D^{17} = -91{,}55$, $-92{,}72$, $-95{,}30$, $-97{,}06^0$; BORNTRAEGER berechnet aus der nämlichen Formel, für $t = 20^0$ und $c = 5$, 10, 15, 20, 25, 30, $\alpha_D^{20} = -89{,}64$, $-90{,}18$, $-90{,}72$, $-91{,}26$, $91{,}80$, $-92{,}34^0$. Nach HÖNIG und JESSER hat man, für $p = 4$ bis 40 und $t = 12$ bis $45$: $\alpha_D^t = -88{,}13 - 0{,}2583\ p + 0{,}6714\ (t - 20^0)$, und für $q = 50$ bis 96 und $t = 12$ bis $45$: $\alpha_D^t = -113{,}96 - 0{,}2583\ q + 0{,}6714\ (t - 20^0)$. OST endlich (B. 24, 1636; Z. 42, 47) erhielt, nach der Formel von HÖNIG und JESSER, bei $c > 25$ zu hohe, bei $c < 25$ zu niedrige Zahlen, und nach jener von BORNTRAEGER sowie von JUNGFLEISCH u. GRIMBERT schon bei $t = 20^0$ um 3 Proc. zu kleine Werthe; für $t = 20^0$ und $p = 3$ bis 30 hält er für den richtigsten Ausdruck $\alpha_D^{20} = -(91{,}90 + 0{,}111\ p)$. — Verdünnt man eine concentrirte Fruktoselösung, ohne sie gleichzeitig zu erwärmen, so sinkt die Rotation ebenfalls nicht sofort, sondern nur allmählich herab, und erreicht erst nach etwa einer halben Stunde ihren constanten Werth (HERZFELD, Z. 34, 993).

Dass die d-Fruktose **Birotation** besitzt, stellten, entgegen einer Angabe von URECH (B. 18, 3060), zuerst JUNGFLEISCH und GRIMBERT fest (a. a. O.), und zeigten, dass dieselbe bei höherer Temperatur sehr rasch unmerklich wird, und daher auch beim Erwärmen bald verschwindet. Sie fanden z. B., für $t = 8^0$ und $c = 1{,}779$, 10, 20, 45 und 90 Minuten nach dem Lösen $\alpha_D$

$= - 106{,}02^0$, $- 99{,}32$, $- 93{,}83$, $- 92{,}0^0$, und von da ab constant, ferner für $t = 7^0$ und $c = 9{,}750$, nach 35, 55, 75 und 105 Minuten $\alpha_D = - 97{,}33$, $- 96{,}11$, $- 95{,}11$, $- 94{,}77^0$, und von da ab constant. TOLLENS und PARCUS (A. 257, 167) beobachteten für Lösungen von 1,9671, 1,9974, und 2,0233 g zu 20 ccm: nach 9, 15, 18 und 20 Minuten: $\alpha_D = - 91{,}82$, $- 91{,}64$, $- 92{,}52$, $- 92{,}08^0$; nach 6, 10, 20, 25, und 35 Minuten: $\alpha_D = - 104{,}02$, $- 97{,}44$, $- 92{,}76$, $- 92{,}42$, $- 92{,}09^0$; und nach 8, 12, 17 und 33 Minuten: $\alpha_D = - 95{,}59$, $- 93{,}37$, $- 92{,}52$, $- 91{,}97^0$. Von da ab bleiben die Werthe constant, und demgemäss berechnet sich für die ideale Anfangszeit annähernd $\alpha_D = - 104^0$. Auch die Birotation der Fruktose wird durch Ammoniak sogleich aufgehoben (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 219; Z. 42, 570): während 2 g, in Wasser zu 20 ccm gelöst, erst nach 20 Stunden $\alpha_D = - 90{,}89$ zeigten, betrug beim Lösen in Ammoniakwasser von 0,1 Proc. schon nach 6 Minuten $\alpha_D = - 90{,}65^0$.

Werden Fruktoselösungen dem Einflusse von Säuren ausgesetzt, oder längere Zeit erwärmt, so erleiden sie beträchtliche dauernde Veränderungen ihrer Rotation; das Drehungsvermögen der Fruktose, aus jenem des Invertzuckers und des Traubenzuckers berechnet, wird daher verschieden gefunden, je nachdem man Rohrzucker mit viel oder wenig Säure, bei höherer oder tieferer Temperatur, und binnen längerer oder kürzerer Zeit in Invertzucker überführt (s. diesen), und zwar beobachteten hierbei JUNGFLEISCH und GRIMBERT (a. a. O.), unter sonst gleichbleibenden Bedingungen, zwischen $\alpha_D = - 96{,}50$ bis $- 101{,}13$ (für $t = 12^0$) schwankende Zahlen. Es zeigte ferner eine Fruktoselösung, für $c = 9{,}75$ und $t = 12^0$, ursprünglich $\alpha_D = - 94{,}81$, nach einstündigem Erwärmen auf 32, 40, und $50^0$ aber (nach dem Wiederabkühlen) $\alpha_D = - 94{,}58$, $- 93{,}37$, $- 93{,}33^0$; eine zweite Lösung zeigte ebenso, für $c = 4{,}875$ und $t = 13^0$, anfänglich $\alpha_D = - 93{,}83^0$, nach halbstündigem Erwärmen auf $59^0$ aber $\alpha_D = - 92{,}72^0$, und nach viertel- bezw. halbstündigem Erwärmen auf $100^0$ $\alpha_D = - 91{,}93^0$ bezw. $- 88{,}28^0$; wurde eine dritte Lösung, die bei $t = 19^0$ $\alpha_D = - 88{,}28^0$ zeigte, bei Luftabschluss 21, 47, und 92 Stunden auf $92^0$ erhitzt, so sank $\alpha_D$ auf $- 85{,}59$, $- 83{,}15$, und $- 79{,}89^0$ (ebenfalls bei $t = 19^0$).

Alkohol vermindert nach JODIN (a. a. O.) die Linksdrehung, indem für $c = 12{,}8$ statt $\alpha_j = - 104^0$ nur $\alpha_j = - 92^0$ gefunden wurde.

Durch Kalk wird die Linksdrehung der Fruktose stark vermindert; eine Lösung, die anfangs $\alpha_j = -106^0$ zeigte, ergab nach Zusatz von 0,64 g Aetzkalk nur mehr $-63^0$ (JODIN, a. a. O.); unter ähnlichen Umständen beobachtete DAFERT (Z. 34, 574) statt $\alpha_D = -92{,}63^0$ nur mehr $-50{,}03^0$.

Was das oben erwähnte, von HERZFELD (Z. 34, 430) anfänglich für Fruktose, von WINTER (Z. 37, 796) für Fruktoseäthylat angesprochene Präparat betrifft, so fand HERZFELD, für $t = 20^0$:

| | | |
|---|---|---|
| $c =$ 5,22 | $d_{20} =$ 1,01838 | $\alpha_D^{20} = -$ 68,90 |
| 8,51 | 1,03170 | $-$ 69,31 |
| 11,67 | 1,04544 | $-$ 70,07 |
| 20,94 | 1,08368 | $-$ 70,61 |
| 27,09 | 1,11119 | $-$ 70,75 |
| 41,35 | 1,17930 | $-$ 72,10, |

ferner, für $c = 5, 10, 20, 30, 40$, $\alpha_D^{20} = -67{,}51, -69{,}67, -70{,}59, -71{,}02, -71{,}97^0$, und allgemein für $t = 20^0$ $\alpha_D^{20} = 77{,}81 - 0{,}09359\,(100 - c)$; mit steigender Temperatur fiel die Rotation, z. B., für $c = 8{,}51$, von 10 bis 20° C. um 5,6°, von 30 bis 40° C. um 5,1°, von 40 bis 70° C. um 5,3°, von 70 bis 90° C. um 6,4°. LANDOLT (Berl. Akad. 48, 965) berechnete, für $t = 20^0$, $\alpha_D^{20} = -89{,}53 - 0{,}0935\,c$, wonach für $c = 5, 10, 15, 20, 25, 30$, $\alpha_D = -70{,}00, -70{,}47, -70{,}93, -71{,}40, -71{,}87, -72{,}34^0$ wäre. Für die trocken gedachte Substanz ergäbe sich demnach aus HERZFELD's Formel $\alpha_D^{20} = -77{,}81^0$ und aus LANDOLT's Formel $\alpha_D^{20} = -78{,}88^0$; diese Zahlen stimmen, wie schon HERZFELD bemerkte (Z. 34, 993), nicht mit jenen überein, die sich aus GUBBE's Untersuchungen der Rotation des reinen Invertzuckers berechnen (s. weiter unten), und sprechen daher gegen die Fruktose-Natur der untersuchten Substanz. Bei weiteren Versuchen, diese rein darzustellen, beobachteten HERZFELD und WINTER (Z, 36, 108), sowie WINTER (Z. 37, 796) noch folgende Werthe: 1) für alkoholfreie Substanz, durch Aether aus der absolut alkoholischen Lösung gefällt, $c = 20{,}071$, $\alpha_D^{20} = -71{,}47^0$; 2) für den, beim Zerfliessen schöner Krystallnadeln entstandenen Syrup, $c = 20{,}197$, $\alpha_D^{20} = -71{,}43^0$; 3) für einen, nach DUBRUNFAUT's verbessertem Kalkverfahren aus Invertzucker abgeschiedenen, und dann weiter gereinigten Syrup, $c = 19{,}895$, $\alpha_D^{20} = -74{,}53^0$; 4) für krystallisirte Substanz aus Inulin, wie die vorige mit Kalk abgeschieden und weiter gereinigt, $c = 4{,}515$,

$\alpha_D^{20} = -73{,}54^0$; 5) für zu Syrup zerflossene Krystalle, aus Invertzucker durch achtmalige Behandlung mit absolutem Alkohol abgeschieden, $c = 19{,}953$, $\alpha_D^{20} = -45{,}12^0$; 6) für einen ebenso gewonnenen unkrystallinischen Niederschlag, $c = 20{,}365$, $\alpha_D = -40{,}18^0$. Für eine Lösung der reinsten krystallisirten Substanz in absolutem Alkohol (in 11,8 Thln.) ergab sich, bei $c = 7{,}779$ und $t = 20^0$, $\alpha_D^{20} = -46{,}98^0$. Alle diese Zahlen stimmen weder unter einander völlig überein, noch passen sie zu den, mit Hülfe anderer, jedenfalls reiner Fruktose-Präparate ermittelten; sie beweisen also nur, dass der untersuchte Körper keine Fruktose und überhaupt nicht stets einheitlich war, — welchen Schluss auch die abweichenden sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften bestätigen.

### 3. Verhalten beim Erhitzen und bei der trockenen Destillation.

Erhitzt man feste Fruktose einige Zeit über ihren Schmelzpunkt hinaus, so entsteht unter beginnender Zersetzung eine amorphe, gelbliche, sehr zerfliessliche Masse, die Condensationsproducte von erheblich höherem Drehungsvermögen enthält (TOLLENS und DIECK, A. 198, 240). Erwärmt man krystallisirte Fruktose im Vacuum auf 140 bis 160°, oder sehr rasch auf 160 bis 170°, so entweicht 1 Mol. Wasser, und es hinterbleibt eine von HÖNIG und SCHUBERT (M. 8, 559) als **Lävulosan** bezeichnete Substanz, die sich, wenn man mit Alkohol rückfliessend auskocht, aus der erkaltenden Lösung amorph abscheidet, ein gelbbraunes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver darstellt, keine Rotation besitzt, und reducirend wirkt (1 g = 0,5369 g Kupfer). Es ist mindestens zweifelhaft, ob dieser Körper mit dem von GÉLIS (C. r. 48, 1062) Lävulosan genannten identisch ist, der als weisse, rechtsdrehende Masse beschrieben wird; auch nach DEGENER (Z. 36, 346) zeigt das Lävulosan Rechtsdrehung, die durch Zusatz von Bleiessig erheblich erhöht wird. Welcher Natur die, von dem nämlichen Forscher durch Erwärmen fester Fruktose dargestellten, stark rechtsdrehenden Ueberhitzungsproducte sind, ist bisher nicht bekannt. GUNNING und VAN EKENSTEIN (S. B. 23, 108) bezeichnen mit Lävulosan eine neutrale, nicht reducirende, optisch inactive Substanz, in die Fruktose, beim Erhitzen auf mehr als 95°, unter Verlust von etwa 10 Proc. Wasser übergeht, und die bei weiterem Erhitzen selbst tiefgehende Zersetzung erleidet.

Dass auch Fruktose-Lösungen beim Erwärmen Veränderungen und Zersetzungen erleiden, wurde bereits oben erwähnt; überhitzt man concentrirte Syrupe, so werden sie, nach DEGENER, zunächst optisch inactiv, und sodann stark rechtsdrehend. Dass Fruktose durch Wärme leichter und rascher als Traubenzucker zerstört wird, und sich dabei unter merklicher Kohlensäure-Entwickelung zersetzt, gab bereits BERTHELOT an; doch können, wie ebenfalls schon angeführt, Lösungen der reinen Substanz am kochenden Wasserbade ohne Zersetzung zum Syrup eingedampft werden.

Erhitzt man concentrirte Lösungen von Fruktose (oder Inulin) längere Zeit auf höhere Temperatur, namentlich unter stärkerem Drucke (2 bis 3 Atm.), sowie in Gegenwart starker Säuren (auch Oxalsäure), so entstehen, neben anderen Zersetzungsproducten, gemäss der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 3H_2O + C_6H_6O_3$, bis 25 Proc. Oxymethyl-Furfurol (DÜLL, Chz. 19, 216). Es ist ein gelbes, nach überreifen Aepfeln riechendes Oel, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, und Aether, wirkt doppelt so stark reducirend wie Fruktose, röthet fuchsinschweflige Säure, giebt beim Stehen über Schwefelsäure ein krystallisirtes Condensationsproduct vom Schmelzp. 115°, liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure viel Lävulinsäure, und scheidet rasch und mit Leichtigkeit schon in der Kälte ein Hydrazon $C_{12}H_{12}N_2O_2$ ab, das aus Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 138° krystallisirt.

### 4. Verhalten gegen Reagentien.

Wasserstoff. Die Reduction der Fruktose zu d-Mannit, welche zuerst LINNEMANN mittelst Natriumamalgam ausführte (A. 123, 136), gelang später auch SCHEIBLER (Z. 24, 328), KRUSEMANN (B. 9, 1465), MÜNTZ und AUBIN (A. ch. V, 10, 559), sowie DAFERT (Z. 34, 574), und STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) berechneten für dieselbe eine Wärmetönung von +17 Cal. In saurer Lösung, z. B. mittelst Zink und Essigsäure, gelingt diese Reduction nicht (LEHMANN, Z. 34, 993). Mannit ist jedoch nicht das einzige Product der Reaction, wie denn schon der Umstand, dass $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$ beim Uebergange in $CH_2OH.(CHOH)_3.(\overset{*}{C}HOH).CH_2OH$ an dem mit $\overset{*}{C}$ bezeichneten Kohlenstoffatome asymmetrisch wird, die Bildung einer zweiten isomeren Verbindung voraussehen lässt; reducirt man

eine gekühlte zehnprocentige Fruktoselösung durch allmählichen Zusatz $2^1/_2$ procentigen Natriumamalgames (700 g binnen sechs Stunden), indem man stets gut schüttelt, und die Flüssigkeit etwa drei Stunden etwas sauer (mittelst verdünnter Schwefelsäure) und dann drei Stunden schwach alkalisch erhält, so entstehen in der That anscheinend gleiche Theile d-Mannit und d-Sorbit (FISCHER, B. 23, 3684; Z. 41, 206).

Schwefelwasserstoff. Nach DAFERT (Z. 34, 574) erleidet eine Schwefelwasserstoff-haltige Fruktoselösung beim Erwärmen Zersetzung, wobei ein in Aether lösliches, schwefelhaltiges, nach Knoblauch riechendes Oel entsteht; ERWIG und KÖNIGS (B. 23. 673) vermochten indessen bei der Fruktose ebensowenig wie bei der d-Glykose und Galaktose irgend eine Einwirkung des Schwefelwasserstoffes zu bemerken, und FISCHER (B. 27, 679). sowie SHILTON (N. 62, 180) beobachteten eine solche ebenfalls nicht.

Oxydationsmittel. Verdünnte Salpetersäure oxydirt Fruktose zu Ameisensäure, Oxalsäure, Traubensäure (HORNEMANN, J. pr. I. 89, 300), und inactiver Weinsäure (KILIANI, B. 14, 2530), während Zuckersäure, älteren Angaben entgegen, nicht auftritt (SOHST. N. Z. 20, 74). Silberoxyd liefert Kohlensäure, Ameisensäure. Oxalsäure, und Glykolsäure (KILIANI, A. 205, 191), Mangansuperoxyd viel Ameisensäure (DAFERT, Z. 34, 574), Platinmohr bei 50 bis 60° fette Säuren und Ameisensäure (LÖW, B. 23, 865; DAFERT, a. a. O.), und Kupferoxydhydrat, in neutraler Lösung erst beim Kochen, in alkoholischer aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Glycinsäure (?), und Glycerinsäure (?), und zwar unter sehr rascher und energischer Einwirkung (HABERMANN und HÖNIG, M. 3, 651).

Erwärmt man 1 Thl. Fruktose mit je 10 bis 12 Thln. Quecksilberoxyd und krystallisirtem Barythydrat am Wasserbade, so findet völlige Oxydation statt; concentrirt man die vom Carbonate und Oxalate abfiltrirte, und durch Kohlensäure vom Baryt befreite Flüssigkeit, fällt den restlichen Baryt genau mit Schwefelsäure aus, destillirt die Ameisensäure ab, und extrahirt die gelöst gebliebene Glykolsäure mit Aether, so enthält die Lösung normale Trioxybuttersäure, $C_4H_8O_5$, oder $CH_2OH.CHOH.CHOH.COOH$ (BÖRNSTEIN und HERZFELD, B. 18, 3353; Z. 36, 42). Diese Säure, welche identisch mit der von LAMPARTER (A. 134. 260) und SELL (Z. ch. 1866, 12) durch Oxydation des Erythrits mit Salzsäure bezw. Platinmohr dargestellten sog. Erythroglucin-

säure ist, nach COLSON (C. r. 104, 13; Bl. II, 48, 52) auch durch Kochen von Crotonylenbromid mit Wasser, sowie von Erythrenbromid mit Kalilauge entsteht, und möglicherweise auch bei der Oxydation des Mannits erhalten wird (HECHT und IWIG, B. 19, 469; DAFERT, B. 19, 911), findet sich in manchen Syrupen und Melassen der Zuckerfabriken (LIPPMANN, D. Z. 11, 523), und dürfte unter den Zersetzungsproducten der Fruktose, und daher des Invertzuckers, viel häufiger vorkommen, als bisher nachgewiesen ist.

Die freie Säure $C_4H_8O_5$ ist ein farbloser, dicker, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Syrup, zeigt Rechtsdrehung, und scheint ein Lakton zu bilden, welches sich auch krystallisirt erhalten lässt; durch Jodwasserstoff wird sie zu flüchtigen Säuren und zu einem Laktone reducirt. Das neutrale Kalksalz, $(C_4H_7O_5)_2 . Ca + 4 H_2O$, verliert 2 Mol. Krystallwasser schon bei längerem Stehen an der Luft oder über concentrirter Schwefelsäure, und erleidet wenig über 100° Zersetzung; aus concentrirter wässeriger Lösung durch viel absoluten Alkohol gefällt, bildet es weisse Krystalle, und liefert, in alkoholischer Suspension mit Salzsäuregas behandelt, die Verbindung

$$[C_3H_4(OH)_3 . COO . C_2H_5]_2 . CaCl_2,$$

die in farblosen Nadeln krystallisirt; beim Kochen mit Kalkwasser geht das neutrale Kalksalz in das basische $C_4H_6CaO_5$ über, das sich in weissen Flocken, die bei 100° wasserfrei werden, abscheidet, und mit Kohlensäure wieder in das neutrale Salz und in Calciumcarbonat zerfällt. Ebenso erhält man aus dem neutralen Baryumsalze $(C_4H_7O_5)_2 . Ba + 2 H_2O$ das basische, $C_4H_6BaO_5 + 2 H_2O$; es verliert 1 Mol. Wasser bei 100°, das zweite bei 130°, löst sich wenig in Wasser, gar nicht in Alkohol, und scheidet sich daher auch beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der freien Säure mit alkoholischem Barythydrat ab. Die Verbindung $C_4H_6PbO_5$ ist ein amorpher Niederschlag, das Silbersalz eine weisse, leicht zersetzliche Masse; ein flüssiger, in Wasser unlöslicher Acetyläthylester ist ebenfalls bekannt (BÖRNSTEIN und HERZFELD, a. a. O.; HERZFELD und WINTER, B. 19, 390 und Z. 36, 108; HERZFELD, Z. 37, 339; HÖNIG, B. 19, 171; HECHT und IWIG, B. 19, 471 und 1561).

Halogene. Durch Chlor und Silberoxyd wird Fruktose hauptsächlich zu Glykolsäure oxydirt (HLASIWETZ und HABERMANN, B. 3, 486), durch Brom und Silberoxyd oder Bleiglätte zu

Ameisensäure, Glykolsäure, und Trioxybuttersäure (HERZFELD und WINTER, a. a. O.), durch Brom in verdünnter wässeriger Lösung bei 40°, binnen zwei bis drei Wochen, zu Ameisensäure, Oxalsäure, Glykolsäure, und Trioxybuttersäure (HERZFELD, A. 244, 291; BÖRNSTEIN und HERZFELD, a. a. O.; HÖNIG, B. 19, 171). Jod löst sich in concentrirter Fruktoselösung langsam auf, verändert sie jedoch nicht, und wird durch Aether mit Leichtigkeit wieder ausgezogen (WINTER, Z. 37, 796). — Die Fruktose direct in d-Glykoson, das als ihr Aldehyd zu betrachten ist, überzuführen, gelingt, auch bei vorsichtiger Leitung des Oxydationsprocesses, weder mittelst Chlor noch mittelst Brom.

Alkalien. Durch Ammoniak oder Ammoniumacetat wird Fruktose schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht verändert; beim Erwärmen wird Ammoniak lebhaft absorbirt, und es tritt Zersetzung ein (FISCHER, B. 19, 1920; DAFERT, Z. 34, 574). Alkalien, Kalk, und Baryt verursachen in der Kälte und in verdünnter Lösung langsam, beim Erwärmen sowie in concentrirter Lösung sehr rasch, tiefgreifende Zersetzung, unter deren Producten sich viel Saccharin und Milchsäure befindet (PÉLIGOT, C. r. 89, 918; SCHEIBLER, B. 13, 2212; KILIANI,, B. 15, 701; SOROKIN, B. 18, R. 610); setzt man alkalische Lösungen von Fruktose dem Sonnenlichte aus, so wird diese rasch zerstört und liefert dabei bis 50 Proc. Links-Milchsäure, während der Traubenzucker hierbei nur Rechts-Milchsäure ergiebt (DUCLAUX, Centr. 94, 169). Alkalicarbonate wirken zwei- bis dreimal langsamer ein, schliesslich aber ebenfalls vollständig, und zwar Pottasche energischer als Soda (JESSER, Ö. 22, 661); auch gegen die Carbonate der Erdalkalien ist die Fruktose, besonders in der Wärme und bei höherer Concentration, ausserordentlich empfindlich (SCHERING, N. Z. 33, 72). Wie bereits BERTHELOT bemerkte, ist die Fruktose den Alkalien gegenüber, weit weniger beständig als der Traubenzucker; bei gleichzeitiger Oxydation erweist sie sich aber widerstandsfähiger als dieser (HERZFELD, Z. 35, 967).

Säuren. Lässt man auf concentrirte Fruktoselösung sehr kleine Mengen mineralischer Säuren einwirken, so nimmt, und zwar desto mehr je länger erhitzt wird, das Drehungs- und Reductions-Vermögen ab; da diese jedoch beim Erwärmen mit verdünnten Säuren ihren ursprünglichen Betrag fast unverändert wiedererlangen, so scheint nicht Zersetzung, sondern Condensation eingetreten zu sein. Lässt man z. B. 13,7 g reine Fruktose mit 1 ccm Salzsäure von 0,136 Proc. (= 0,001304 g HCl), also in

92,3 procentiger Lösung, eine Stunde im siedenden Wasserbade stehen, und giesst dann in heissen absoluten Alkohol, so scheidet sich in der That allmählich eine dextrinartige Masse, Lävulosin genannt, ab; wiederholt durch Fällen mit Alkohol gereinigt, durch kalten absoluten Alkohol entwässert, und über Schwefelsäure getrocknet, bildet das Lävulosin ein weisses Pulver, dessen wässerige Lösung etwa die Hälfte vom Drehungs-, und ein Drittel vom Reductions-Vermögen der Fruktose besitzt, und bei der Hydrolyse mittelst verdünnter Säure leicht und vollständig in Fruktose übergeht (Wohl, B. 23, 2094).

In eiskalter concentrirter Schwefelsäure löst sich Fruktose ohne Zersetzung auf; beim geringsten Erwärmen erfolgt aber vollständiger Zerfall, unter tiefer Schwärzung (Dafert, Z. 34, 574). Concentrirte Salzsäure wirkt ebenfalls zersetzend, und erzeugt viel Humussubstanz; gegen verdünnte Salzsäure ist Fruktose weniger widerstandsfähig als Traubenzucker, und liefert rascher und mehr Humusstoffe, besonders Ulmin; auf 0,5- bis einprocentige Lösung z. B. wirkt nach Ost (F. 29, 648) selbst 0,3 procentige Salzsäure bei Wasserbadwärme schon erheblich zersetzend. Dagegen ergiebt Salzsäure von 7 bis 10 Proc. aus der Fruktose nicht mehr Humussubstanz als Schwefelsäure von gleicher Concentration, und dieselbe enthält in beiden Fällen 63,3 bis 64,1 Proc. Kohlenstoff und 4,1 bis 4,6 Proc. Wasserstoff (Conrad und Guthzeit, B. 19, 2849). Beim anhaltenden Kochen von Fruktose mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erhält man Ameisensäure, Lävulinsäure, Humusstoffe, und mehrere reducirende, aldehydartige Körper (Grote und Tollens, B. 7, 1379; A. 175, 181). Nach Conrad und Guthzeit (B. 19, 2569 und 2575) geben 10,5 g Fruktose mit 25 und 20 ccm Wasser nebst 1,81 und 1,71 g Schwefelsäure, oder mit 50, 100, und 50 ccm Wasser nebst 4,34, 5,00, und 4,87 g Salzsäure, 17 Stunden gekocht: 2,60 und 2,90 g Humus, 3,50 und 3,20 g Lävulinsäure und andere Säuren, sowie 1,33 und 1,25 g Ameisensäure, bezw. 2,12, 2,14, und 2,12 g Humus, 3,57, 3,84, und 4,09 g Lävulinsäure und andere Säuren, sowie 1,72, 1,75 und 1,73 g Ameisensäure. Aus 52,6 g Fruktose erhält man mittelst Schwefel- bezw. Salzsäure: 13,78 bezw. 10,56 g Humus, 16,78 bezw. 16,28 g Lävulinsäure und andere Säuren, sowie 6,46 bezw. 8,78 g Ameisensäure; aus 106 g Fruktose mittelst Salzsäure: 21,3 g Humus, 39,6 g Lävulinsäure und andere Säuren, sowie 17,6 g Ameisensäure.

Die Lävulinsäure, $C_6H_8O_3$ oder $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$, nach TOLLENS, BENTE (B. 8, 416; 9, 1157) und CONRAD (B. 11, 2177), das charakteristische Abbauproduct der Fruktose, sowie fast aller echten Zuckerarten, ihrer Stammsubstanzen, und ihrer näheren Derivate, ist identisch mit der von NOELDEKE (A. 149, 224) und CONRAD (A. 188, 123) entdeckten β-Acetylpropionsäure, und zeichnet sich durch ihre Reactionsfähigkeit, sowie durch die Mannigfaltigkeit ihrer Verbindungen und Condensationen in hervorragender Weise aus. Ihre Darstellung erfolgt am besten, indem man 3 kg Stärke in 3 Liter Salzsäure (spec. Gew. 1.1) am kochenden Wasserbade langsam einrührt, 20 Stunden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben erhitzt, die reichlich abgeschiedene Humussubstanz abpresst, die Salzsäure, Ameisensäure, und das Wasser mittelst einer Strahlpumpe abdestillirt und den verbleibenden Syrup unter Zusatz eines Stückes Zink im Vacuum am Oelbade der Destillation unterwirft (RISCHBIETH, B. 20, 1773; TOLLENS, Z. 35, 43). Ebenso kann man auch 500 g Rohrzucker mit 500 g Salzsäure und 1 Liter Wasser mehrere Tage am Wasserbade kochen, die Humussubstanz, welche viel Flüssigkeit zurückhält, gründlich auswaschen oder auskochen, das zum Syrup eingedickte Filtrat wiederholt mit Aether extrahiren, und die ausgezogene Lävulinsäure durch Destillation im Vacuum reinigen; Schwefelsäure giebt ein reineres Product wie Salzsäure, wirkt aber viel langsamer und verringert die Ausbeute (GROTE und TOLLENS, a. a. O.; GROTE, KEHRER und TOLLENS, A. 206, 207 und Z. 31, 203; TOLLENS, Z. 35, 43; WEHMER, Centr. 87, 477; CONRAD und GUTHZEIT, B. 18, 439). Ferner entsteht noch Lävulinsäure: beim Kochen von Acetsuccinsäureester,

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CH(CO.CH_3).COOH, \end{array}$$

mit Salzsäure oder Barythydrat (CONRAD, B. 12, 2177); beim andauernden Kochen von Dibromvaleriansäure $C_5H_8Br_2O_2$ mit Wasser (URBAN, A. 268, 60); durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf α-Methyl-Oxyglutarsäure

$$COOH.C{<}^{CH_3}_{OH}.CH_2.CH_2.COOH,$$

oder auf ihr Anhydrid, die α-Methyl-Glutolaktonsäure

$$COOH.\overbrace{C(CH_3).CH_2.CH_2.CO}^{O}$$

(TOLLENS und BLOCK B. 19, 707; BREDT, A. 256, 314); durch Kochen der Nucleïnsäure oder der Adenylsäure mit verdünnter Schwefelsäure (KOSSEL u. NEUMANN, B. 27, 2220); endlich durch Oxydation des Acetopropylalkohols $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2OH$, welchen bereits LIPPMANN (Z. 37, 397) als den zur Lävulinsäure gehörigen Alkohol erkannte, mittelst Chromsäure (LIPP, B. 22, 1204). Völlig verschieden von der Lävulinsäure ist hingegen die ihr isomere Methylacetessigsäure

$$CH_3.CO.C{<}^{H}_{CH_3}.COOH$$

(CERESOLE, B. 15, 1877).

Die reine Lävulinsäure ist ein farbloses Oel, das über Schwefelsäure zu grossen, trockenen, jedoch zerfliesslichen, rhombischen Blättern erstarrt, die bei 33° schmelzen, und bei 15° das spec. Gew. 1,135 zeigen; sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, und siedet unzersetzt bei 239° und im Vacuum bei 157 bis 160° (TOLLENS, B. 14, 1950; Z. 31, 203 und 35, 43), während MICHAEL (J. pr. II, 44, 114) bei 15 mm Druck 148 bis 149°, BISCHOFF und WALDEN (B. 26, 1452) bei 10 mm Druck 150 bis 155° beobachteten. Die Lösungswärme in Wasser von 6 bis 8° C. beträgt — 3,59 Cal., die Neutralisationswärme mit Kali + 13,17 Cal., und jene mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bei 6° C. + 9,754 Cal. (TANATAR, Z. Ph. 9, 90; A. 273, 31). Das elektrische Leitungsvermögen ist gering, wird aber durch Zusatz von Borsäure etwas erhöht (MAGNANINI, G. 22, 541); OSTWALD fand bei 25° die Dissociations-Constante $K = 0{,}00255$ (Z. Ph. 3, 193), BISCHOFF und WALDEN (a. a. O.) $K = 0{,}00270$. Die Lävulinsäure besitzt stark giftige Eigenschaften und bewirkt schon in geringen Mengen Prostration und raschen Tod (ALBERTONI, Centr. 84, 143; JAKSCH, B. 19, R. 784); WEINTRAUD konnte diese Angabe jedoch in keiner Weise bestätigen (Centr. 95, 292).

Während sich Lävulinsäure, besonders bei raschem Erhitzen, fast unzersetzt bei 239° überdestilliren lässt, erleidet sie bei längerem Sieden unter gewöhnlichem Drucke Zersetzung, als deren Producte Wasser, Kohlensäure, Essigsäure, eine in weissen Blättern vom Schmelzp. 208° krystallisirende Säure $C_{10}H_{10}O_3$, und zwei isomere Laktone $C_5H_6O_2$ auftreten (WOLFF, A. 229, 249). Primär entsteht das β-Angelikalakton

$$\begin{array}{l} CH_2{=}C.CH_2.CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; O\text{———}CO \end{array},$$

und lagert sich dann bei weiterem Erwärmen in

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}CH.CH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad O\text{———}CO \end{array},$$

das α-Angelikalakton, um; möglicherweise entsteht aber letzteres auch aus einem intermediären Producte, indem

$$\begin{array}{l} \qquad\quad O \;\; HO\text{—}CO \\ \qquad\quad \| \qquad\quad | \\ CH_3.C.CH_2.CH_2 \end{array},$$

d. i. Lävulinsäure, zunächst in

$$\begin{array}{l} \quad HO\;O\text{———}CO \\ \qquad \diagdown | \qquad\quad | \\ CH_3.C.CH_2.CH_2 \end{array},$$

und dieses erst in

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}CH.CH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad O\text{———}CO \end{array}$$

übergeht, wobei Wasser abgespalten wird (VOLHARD, A. 267, 106). Das α-Angelikalakton bildet bei 0° lange weisse Nadeln oder grosse spröde sechsseitige Prismen, schmilzt bei 18° zu einem farblosen, wohlriechenden, bitteren Oele, siedet bei 167°, bei 10 mm Druck bei 80 bis 82°, und löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser, nämlich in 20 bis 22 Thln. bei 15°. Die wässerige Lösung wird langsam bei gewöhnlicher, rasch bei höherer Temperatur sauer, und geht bei drei- bis vierstündigem Kochen quantitativ in Lävulinsäure über; der Vorgang ist nach VOLHARD:

$$\begin{array}{l} \quad O\text{———}CO \\ \quad | \qquad\quad | \\ CH_3.C{=}CH.CH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3\diagdown \\ \qquad\; >C{=}CH.CH_2.COOH \\ HO\diagup \end{array}$$

$$= CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH.$$

Durch concentrirte Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, sowie durch Barythydrat, wird α-Angelikalakton ebenfalls in Lävulinsäure verwandelt; nascirender Wasserstoff verändert es nicht, Brom giebt Dibrom-Valerolakton $C_5H_6Br_2O_2$ und bei grösserem Ueberschusse β-Bromlävulinsäure (siehe unten), Salzsäure Chlorvalerolakton $C_5H_7ClO_2$, Eisessig Acetyl-Oxy-Valerolakton $C_5H_7(C_2H_3O)O_3$. — Das β-Angelikalakton ist ein farbloses, wohlriechendes, bitteres Oel, bleibt bei — 17° noch flüssig, siedet inconstant bei 208°, bei 25 mm Druck bei 83 bis 84°, hat das spec. Gew. 1.1084

bei 0°, und löst sich leicht in Alkohol und Aether, sowie ziemlich leicht in Wasser, nämlich in 5 bis 6 Thln. bei 15°; die wässerige Lösung bleibt selbst beim Kochen fast völlig neutral, auch wird sie von concentrirten Säuren und Alkalien nicht verändert; mit Brom entsteht ein Additionsproduct, welches von dem aus α-Angelikalakton ganz verschieden ist, und beim Kochen mit Wasser Bromlävulinsäure und eine andere bromhaltige Säure liefert. Das β-Angelikalakton bildet sich auch durch Destillation des oben erwähnten Chlorvalerolaktons bei 160°; mit Wasser erhitzt, zerfällt letzteres in Salzsäure und Lävulinsäure, und mit Brom erhält man Chlorbibromvaleriansäure $C_5H_5ClBr_2O_2$, die beim Kochen mit Wasser etwas Mono- und viel Bibromlävulinsäure abspaltet.

Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert die Lävulinsäure Essigsäure und Kohlensäure, bei jener mit verdünnter Salpetersäure Essigsäure, Kohlensäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Ameisensäure(?), Malonsäure(?), und Blausäure (TOLLENS, A. 206, 236). Die Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor erfolgt erst bei 150 bis 200°, und ergiebt normale Valeriansäure, sowie fette und aromatische Kohlenwasserstoffe (TOLLENS, a. a. O.); durch Reduction mit Natriumamalgam erhält man in saurer Lösung sehr leicht und vollständig normale Valeriansäure, in alkalischer aber Valerolakton $C_5H_8O_2$ oder

```
CH3:CH.CH2.CH2
    |       |
    O———————CO ,
```

welches bei 206° siedet und bei —31° erstarrt (WOLFF, A. 208, 104; HENRY, Z. Ph. 10, 97).

Mit Jod und Natron liefert die Lävulinsäure ausnehmend leicht Jodoform (TOLLENS, B. 14, 1950), mit Brom und verdünnter Natronlauge aber sogleich Tetrabrommethan $CBr_4$ (WALLACH, A. 275, 145); Jodsäure ergiebt Bijod-Acetakrylsäure $C_5H_4J_2O_3$ (ANGELI und CHIUSSI, B. 22, 2205), Fünffach-Schwefelphosphor bei 130 bis 140° Oxythiotolen (Thiotenol)

```
        CH—CH
CH3.C<        >C.OH,
         S
```

Dreifach-Schwefelphosphor α-Thiotolen

```
        CH—CH
CH3.C<        >CH
         S
```

(PAAL, B. 19, 551 und 555); die Einwirkung des Chlorphosphors und der Halogene wird weiter unten erwähnt werden. Leitet man in frisch destillirte Lävulinsäure salpetrige Säure ein, so fällt ein weisses, amorphes, an feuchter Luft und bei 100° leicht zersetzliches, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver aus, welches ein Esteranhydrid der Diisonitroso-Lävulinsäure,

$$O<\begin{matrix}CO.C(NOH).C(NOH).C(OH)_2.CH_3\\ C(OH)(CH_3).C(NOH).C(NOH).COOH\end{matrix},$$

zu sein scheint, und mit Alkali behandelt in Hydroxylamin und eine Säure $C_{10}H_{12}O_{12}$ zerfällt (HANTZSCH und WOHLBRÜCK, B. 20, 1321). Eine $\beta$-Isonitroso-Lävulinsäure, $CH_3.CO.C(NOH).CH_2.COOH$, erhält man aus Acetbernsteinsäureester und salpetriger Säure; sie bildet Büschel weisser Nadeln vom Schmelzp. 119°, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, wirkt reducirend, liefert krystallisirte Salze und ein krystallisirtes Hydrazon, zerfällt bei 188° in Kohlensäure und Isonitroso-Methylaceton $CH_3.CO.C(NOH).CH_3$, spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Diacetyl $\begin{matrix}CO.CH_3\\ | \\ CO.CH_3\end{matrix}$ ab, und wird durch Hydroxylamin in das Dioxim der Nitroso-Lävulinsäure $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_2.COOH$, sowie in dessen Lakton übergeführt (THAL, B. 25, 1718).

Mit Methylaldehyd condensirt sich Lävulinsäure zu $C_{10}H_{16}O_6$, dem Laktone der Formaldehyd-Lävulinsäure, die mit den Substanzen der Pentaerythrit-Gruppe verwandt ist (RAVE und TOLLENS, A. 276, 69); mit einer alkalischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd entstehen Stoffe der Indigoreihe (ERLENMEYER, B. 23, 74; KEHRER B. 24, 2776); mit Diazobenzol bilden sich Derivate des Diformazyls

$$\begin{matrix}C<\begin{matrix}N_2.C_6H_5\\ N_2H.C_6H_5\end{matrix}\\ | \\ C<\begin{matrix}N_2H.C_6H_5\\ N_2.C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}$$

(BAMBERGER und KUHLEMANN, B. 26, 2979); Furfurolwasser nebst etwas concentrirter Schwefelsäure liefert einen Farbstoff, dessen röthliche Lösung durch einen bernsteingelben Ring scharf abgegrenzt wird (UDRÁNSZKY, H. 12, 355); Phenylmercaptan und Salzsäure erzeugt $\gamma$-Dithiophenyl-Valeriansäure $(C_6H_5.S)_2=C(CH_3).CH_2.CH_2.COOH$ (ESCALES und BAUMANN, B. 19, 1787); Thioglykolsäure giebt eine krystallisirte Verbindung $CH_3C=(S.CH_2$

$.COOH)_2.CH_2.CH_2.COOH$ (BONGARTZ, B. 21, 478); mit Phenol, Resorcin und Chinon scheiden sich roth bis braun gefärbte, charakteristische Condensationsproducte ab (SELIWANOFF, B. 20, 181). Mit Phloroglucin und Salzsäure unter den nämlichen Bedingungen wie Arabinose, Xylose, u. s. f., zusammengebracht (siehe oben), liefert die Lävulinsäure keine Fällung (COUNCLER, B. 28, 27). — Setzt man zu einer wässerigen Lävulinsäurelösung einige Tropfen verdünnte Nitroprussidnatriumlösung und dann einige Tropfen Natronlauge hinzu, so entsteht eine dunkel-kirschrothe Färbung, die bei Zugabe von Essigsäure ins Himbeerrothe umschlägt, und eine scharfe Reaction zum Nachweise der Lävulinsäure darbietet (KOSSEL und NEUMANN, B. 27, 2220).

Mit Blausäure vereinigt sich Lävulinsäure, nach VOLHARD (a. a. O.), zunächst zu einem Cyanhydrine:

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH + HCN = \begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix} \!\!>\! C \!\!\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH_2.CH_2.COOH, \end{matrix}$$

welches aber sogleich unter Wasserabspaltung in Cyanvalerolakton

$$\begin{matrix} & O\text{———————}CO \\ \begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix} \!\!> & \!\!C \;.\; CH_2 \;.\; CH_2 \end{matrix}$$

übergeht. Die Behandlung von Lävulinsäure mit Cyankalium und Salzsäure führt ebenfalls zum Cyanvalerolakton $C_6H_7NO_2$, neben welchem, durch weitere Einwirkung der Salzsäure, auch $C_6H_9NO_3$ auftritt, d. i. das Amid der $\alpha$-Methylglutolaktonsäure $C_6H_8O_4$; die directe Behandlung des Cyanvalerolaktons mit Salzsäure ergiebt ebenfalls dieses Lakton, sowie dessen zugehörige Säure, die $\alpha$-Methyloxyglutarsäure $C_6H_{10}O_5$, welche in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure in Kohlensäure und Lävulinsäure zerfällt, und durch Jodwasserstoff zu $\alpha$-Methylglutarsäure reducirt wird (KRECKELER und TOLLENS, B. 18, 2018; 19, 706 und 3269; A. 238, 287).

Mit Hydroxylamin vereinigt sich Lävulinsäure unter allen Umständen nur zu einem Oxime $CH_3.C(NOH).CH_2.CH_2.COOH$, welches identisch mit der $\gamma$-Nitrosovaleriansäure ist (MEYER, B. 16, 168 und 822; MÜLLER, B. 16, 1617; SCHAEFER, A. 264, 152; DOLLFUS, B. 25, 1932); es bildet Krystalle vom Schmelzp. 95°, ergiebt ein krystallisirtes Chlorhydrat und Acetat (Schmelzp. 75°), wird nicht durch Natriumamalgam, wohl aber durch Zink und Salzsäure wieder zu Lävulinsäure reducirt, und

liefert bei raschem Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150° Bernsteinsäure, bei längerem Erwärmen auf 100° Methylsuccinimid

$$\begin{array}{l} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{array} \!\!>\! N.CH_3$$

(RISCHBIETH, B. 20, 2669; BREDT u. BOEDDINGHAUS, A. 251, 369).

Phenylhydrazin fällt schon aus der verdünnten wässerigen Lösung der Lävulinsäure die Verbindung

$$CH_3.C{=}(N_2H.C_6H_5).CH_2.CH_2.COOH$$

(FISCHER und JOURDAN, B. 16, 2242; FISCHER, B. 19, 1563 und R. 887; A. 236, 116; NICOT, Centr. 87, 415). Sie bildet prachtvolle, farb- und geruchlose, an der Luft etwas zerfliessliche Krystalle vom Schmelzp. 108°, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem reichlich, in Alkohol, Aether, Glycerin, Chloroform, und Benzol leicht löslich, und besitzt stark antiseptische und antipyretische Eigenschaften, die aber, der höchst unangenehmen Nebenwirkungen halber, praktisch keine Verwerthung finden können (DROBNER, Centr. 92, 954). Bei 170 bis 175° zerfällt sie in Wasser und ein Anhydrid

$$CO\!<\!\begin{array}{l} N(C_6H_5).N \\ CH_2\text{—}CH_2 \end{array}\!\!>\!C.CH_3,$$

das grosse, farblose, in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether und Benzol schwer lösliche Tafeln bildet, bei 106° schmilzt, bei 350° siedet, sich direct nitriren lässt (zu $C_{11}H_{11}NO_3$, Schmelzp. 118°), und mit Chlorphosphor Derivate des Pyridazons liefert (ACH. A. 253, 44 u. 57). Reducirt man die Phenylhydrazin-Lävulinsäure in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und Eisessig, so erhält man nach TAFEL (B. 19, 2414) γ-Amidovaleriansäure, $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH_2.COOH$, deren Anhydrid mit Zinkstaub destillirt Methylpyrrol giebt; neutralisirt man mit Natron und destillirt im Oelbade bei 130°, so entsteht s-Methylpyrrolidon,

$$\begin{array}{l} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CH(CH_3) \end{array} \!\!>\! NH,$$

welches mit Alkali behandelt in γ-Amidovaleriansäure, und mit salpetriger Säure in ein Nitrosamin $C_5H_8O_2N_2$, und weiterhin in γ-Oxyvaleriansäure, $CH_3.CHOH.CH_2.CH_2.COOH$, und in Valerolakton übergeht (TAFEL, B. 22, 1860). Beim Erhitzen mit Chlorzink am Oelbade bei 130° ergiebt die Phenylhydrazin-Lävulinsäure viel α-Methyl-β-Indolessigsäure

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C\!\!<\!{}^{CH_2.COOH} \\ \quad >C.CH_3 \\ NH \end{matrix}\right.\quad,$$

die bei 190° in Kohlensäure und Dimethylindol zerfällt. Kocht man Phenylhydrazin-Lävulinsäure, oder auch Lävulinsäure selbst, mit überschüssigem Phenylhydrazin, so entsteht ihr Hydrazid,

$$CH_3.C{=}(N_2H.C_6H_5).CH_2.CH_2.CO(N_2H_2.C_6H_5),$$

in weissen, alkohol-löslichen Prismen vom Schmelzp. 181°; denselben Körper erhält man auch aus dem Chloride der Lävulinsäure (siehe weiter unten), aus dem Cyanvalerolakton, und dem Acetyl-Oxyvalerolakton (VOLHARD, A. 267, 106). — Aehnliche krystallisirte Verbindungen geht die Lävulinsäure auch mit anderen aromatischen Hydrazinen ein, z. B. mit $\beta$-Naphtylhydrazin (STECHE, A. 242, 367), Methylphenylhydrazin (DEGEN, A. 236, 159), u. s. w.

Lävulinsäure-Amid, $C_5H_9NO_2$, gewinnt man durch Einwirkung starker alkoholischer Ammoniaklösung auf den Aethyläther der Lävulinsäure oder auf $\alpha$-Angelikalakton (WOLFF, A. 229, 249); es krystallisirt aus Chloroform in sechseckigen weissen Tafeln vom Schmelzp. 107°, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wird aus diesen Lösungen durch Pottasche wieder abgeschieden, zersetzt sich unter Wasserabspaltung bei 135°, und wird durch Säuren und Alkalien zerlegt.

Lävulinsäurechlorid, $CH_4.CO.CH_2.CH_2.COCl$, entsteht nach BREDT (A. 256, 314) aus Lävulinsäure und Chloracetyl bei tiefer Temperatur, sowie aus $\alpha$-Angelikalakton und Salzsäure; möglicherweise ist es aber $\gamma$-Chlorvalerolakton

$$\begin{matrix} & O & \text{———} & CO \\ {}^{CH_3}_{Cl}\!>\! & C & .CH_2. & CH_2 \end{matrix}\,.$$

Ein Bromid der Lävulinsäure soll sich, nach PERKIN und MARSCHALL (N. 62, 175) aus Bromwasserstoff und Acetyl-Trimethylen bei gewöhnlicher Temperatur bilden.

Der Aldehyd der Lävulinsäure ist bisher noch nicht dargestellt; dagegen erhielten CIAMICIAN und ZANETTI (B. 23, 1789) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf 2-4-Dimethylpyrrol, nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}CH \\ \quad | \\ H.C{=}C(CH_3) \end{array} \Big\rangle NH + 2\,NH_3O$$

$$= NH_3 + \begin{array}{l} CH_3.CH.CH{=}(NOH) \\ \qquad\ | \\ H_2.C.C(CH_3){=}(NOH) \end{array}$$

das Dioxim des Aldehyds der $\alpha$-Methyl-Lävulinsäure

$$CH_3.CO.CH_2.C{<}^{H}_{CH_3}.COH;$$

beim Kochen mit Alkali zerfällt dieses in Ammoniak und $\alpha$-Methyl-Lävulinsäure (siehe unten).

Von den Salzen der Lävulinsäure sind zahlreiche bekannt (TOLLENS, B. 14, 1950 und Z. 31, 203; TOLLENS und BLOCK, Z. 37, 27; KRECKELER und TOLLENS, B. 18, 2020; WEHMER, Centr. 87, 447; CONRAD und GUTHZEIT, B. 19, 42): $C_5H_7NaO_3$ bildet weisse, sehr zerfliessliche Nadeln, $C_5H_7KO_3$ weisse Warzen, und besitzt nach TANATAR (Z. Ph. 9, 90) eine Lösungswärme von + 1,44 Cal.; $(C_5H_7O_3)_2.Ca + 2\,H_2O$, $(C_5H_7O_3)_2.Ba + 2\,H_2O$, und $(C_5H_7O_3)_2.Sr + 2\,H_2O$, krystallisiren in schönen Nadeln und Prismen, lösen sich leicht in Wasser, verlieren ihr Krystallwasser bei 130°, und werden bei höherer Temperatur gummös: $(C_5H_7O_3)_2.Cu$ bildet flache dunkelgrüne Blätter, $C_5H_7AgO_3$ sehr charakteristische sechsseitige Täfelchen, die sich bei 17° C. in 150, bei 20° in 115, und bei 22° in 112 Thln. Wasser lösen; $(C_5H_7O_3)_2.Zn$ krystallisirt in weissen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln, das basische Zinksalz ist in Wasser schwer löslich, das Eisensalz scheidet sich in Gestalt rothbrauner Flocken aus, und die Mangan-, Quecksilber-, und Magnesia-Salze lassen sich krystallinisch gewinnen; die Rosanilin-, Chrysanilin-, Chrysoidin-, und Anilinviolett-Salze stellte OSTWALD dar, und prüfte ihr Absorptionsspectrum (Z. Ph. 9, 598).

Die Aether der Lävulinsäure kann man durch vorsichtige Behandlung der alkoholischen Lösungen mit Schwefelsäure, oder durch Einwirkung der Jodalkyle auf das Silbersalz darstellen. Für den Methyl-, Aethyl-, und Propyl-Aether, $C_5H_7O.CH_3$, $C_5H_7O.C_2H_5$, $C_5H_7O.C_3H_7$, fanden KEHRER und TOLLENS (A. 206, 236) die Siedepunkte 191°, 201°, 216°, die spec. Gewichte $d_0$ = 1,0684, 1,0325, 1,0103 und $d_{20}$ = 1,0519, 1,0156, 0,9937, und die Molecular-Refractionen 31,47, 36,03, 40,70; WEGSCHEIDER (M. 13, 266) beobachtete bei 15° $d_{15}$ = 1,0545, 1,0184, 0,9966.

und die Brechungsexponenten für $D_{15}$ = 1,4240, 1,4234, 1,4270. Der Aethylester giebt mit Blausäure ein Cyanhydrin, das mit Ammoniak oder Anilin behandelt Derivate des Pyrrolidons entstehen lässt (KÜHLING, B. 22, 2364; 23, 708); mit Hydroxylamin erhält man ein Oxim vom Schmelzp. 38°, das in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich ist (MICHAEL, J. pr. II, 44, 113); mit Hydrazinhydrat einen Aether des Lävulinsäure-Hydrazins $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$ [oder vielleicht der Hydrazin-Lävulinsäure $CH_3.C{=}(N.NH_2).CH_2.CH_2.COOH$], dessen grosse farblose Prismen bei 82° schmelzen, und der bei weiterem Erhitzen in Wasser und 3-Methyl-Pyridazinon

$$CH_3.C\lessgtr\begin{matrix}N\text{——}NH\\CH_2\,.\,CH_2\end{matrix}>CO$$

zerfällt (CURTIUS, B. 26, 409; J. pr. II, 50, 508); mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_7H_{12}O_2.N_2H.(C_6H_5)$, die in Platten vom Schmelzp. 107° krystallisirt, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich ist, und bei der Chlorzinkschmelze Methylindolessigester giebt (MICHAEL, a. a. O.; FISCHER, a. a. O.). Mit Natriumacetessigester liefert der Lävulinsäureester einen dicken, weissen, an der Luft zersetzlichen Niederschlag (SCHNEIDEWIND, B. 21, 1324); mit Oxalsäureester und Natriumäthylat ergiebt er den Ester $CH_3.CO.CH_2.CH.(CO.COO.C_2H_5).COO.C_2H_5$, ein farbloses, unter 27 mm Druck bei 198° siedendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel (WISLICENUS, B. 21, 2583).

*α*-Bromlävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CHBr.COOH$, gewinnt man durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetakrylsäure, $CH_3.CO.CH{=}CH.COOH$, in glänzenden, bei 79° schmelzenden Tafeln, die in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn schwer löslich sind; mit heissem Wasser oder Carbonaten erhält man aus ihr *α*-Hydroxylävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CHOH.COOH$, als krystallinische, stark reducirende Masse, die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (104°) ein Anhydrid $C_{10}H_{12}O_6$ bildet, dessen farblose Tafeln sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, bei 263° schmelzen, und mit heissem Wasser die Säure regeneriren (WOLFF, A. 264, 229).

*β*-Bromlävulinsäure, $CH_3.CO.CHBr.CH_2.COOH$ erhält man durch Einwirkung von Brom auf Lävulinsäure bei tiefer Temperatur (—8 bis —10°), ferner aus *α*-Angelikalakton und Brom, sowie beim Kochen von Dibromvalerolakton $C_5H_6Br_2O_2$

mit Wasser; sie krystallisirt in langen, monoklinen Nadeln, die nach BURWELL (Kryst. 19, 442) das Axenverhältniss $a:b:c = 1,2483:1:0,5077$ und den Axenwinkel 82° 18′ zeigen, schmilzt bei 59°, und ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether, und heissem Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Mit Brom giebt sie α-β-Bibromlävulinsäure, mit Alkali (besonders Soda) schon in der Kälte, und mit trockenem Natriumacetat beim andauernden Erhitzen Acetakrylsäure $CH_3.CO.CH{=}CH.COOH$, und β-Hydroxylävulinsäure $CH_3.CO.CHOH.CH_2.COOH$; diese ist ein hellgelbes reducirendes Oel, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, bildet leicht zersetzliche und (mit Ausnahme des Zinksalzes) amorphe Salze, geht bei langem Stehen sowie beim Erhitzen auf 150° in das krystallisirte, bei 240° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether schwer lösliche Lakton $C_{10}H_{12}O_6$ über, spaltet beim Kochen mit Wasser Diacetyl ab, und liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit starkem Ammoniak Tetramethyl-Pyrazin $C_4H_2(CH_3)_4 + 3\,H_2O$, mit Anilin 2-3-Dimethylindol $C_8H_5(CH_3)_2N$, mit o- und p-Toluidin Trimethylindol $C_8H_4(CH_3)_3N$, mit Aethylanilin Dimethyläthylindol $C_8H_5(CH_3)_2(C_2H_5)N$, mit den Naphtylaminen die Dimethylnaphtindole, u. s. f. (KNORR, B. 19, 46; WOLFF, B. 20, 428; 21, 123 und 3360); mit Phenylhydrazin giebt sie das Dihydrazon des Diacetyls, mit Hydoxylamin Isonitroso-β-Oxyvaleriansäure $CH_3.C{=}(NOH).CHOH.CH_2.COOH$ (WOLFF, A. 264, 229). Der Aethylester der β-Bromlävulinsäure, $C_5H_6BrO_3.C_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Lävulinsäureäthylester, ist ein schweres Oel vom spec. Gewicht 1,349 bei 15°, siedet unter Zersetzung bei 240°, giebt mit Natracetessigester Diacet-Glutarsäureester $C_{14}H_{20}O_6$, mit Natriummalonsäureester α-Carboxyl-Acetglutarsäureester $C_{14}H_{22}O_7$, mit Thiophenolnatrium β-Thiophenyl-Lävulinsäureester $C_{13}H_{16}O_3S$, und mit Phenylhydrazin Acetakrylsäure-Phenylhydrazon $C_{11}H_{12}O_2N_2$, dessen Reduction zur Methylindolessigsäure führt (CONRAD und GUTHZEIT, B. 17, 2285 und 19, 42; WOLFF, B. 20, 428; DELISLE, B. 22, 306; BENDER, B. 21, 2493).

α-β-Bibromlävulinsäure, $CH_3.CO.CHBr.CHBr.COOH$, erhält man aus Acetakrylsäure (in Chloroformlösung) und Brom, sowie durch Reduction der Bibromacetakrylsäure $CH_3.CO.CBr_2.CBr_2.COOH$, in Gestalt glänzender weisser Nadeln vom Schmelzp. 107°, die sich leicht in Alkohol, Aether, und Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser und Benzol lösen (WOLFF, B. 20, 428; CIAMICIAN und ANGELI, B. 24, 1347).

Die isomere β-δ-Bibromlävulinsäure, $CH_2Br.CO.CHBr.CH_2.COOH$, lässt sich durch Behandlung von Lävulinsäure in eiskalter wässeriger, ätherischer, oder Chloroformlösung mit Brom gewinnen, krystallisirt in langen monoklinen, nicht zerfliesslichen Nadeln vom Schmelzp. 113 bis 115°, löst sich leicht in allen üblichen Lösungsmitteln, auch in heissem Wasser und Benzol, dagegen wenig in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, wird durch heisses Wasser allmählich, durch Alkalien rasch zersetzt, liefert bei anhaltendem Kochen mit Wasser Diacetyl und Diacetylcarbonsäure (Glyoxylpropionsäure) $C_5H_6O_4$, und bei der Oxydation mit Salpetersäure Dibromnitromethan $CBr_2(NO_2)_2$ und Brombernsteinsäure $C_4H_5BrO_4$ (Hell und Kehrer, B. 17, 1981; Wolff, A. 229, 249; A. 260, 79; B. 26, 2216).

Eine α-β-Bibrom-δ-Trichlor-Lävulinsäure, $CCl_3.CO.CHBr.CHBr.COOH$, bildet sich aus Trichloracetakrylsäure und Brom, krystallisirt in triklinen Prismen vom Schmelzp. 97,5°, ist sublimirbar und mit Wasserdampf flüchtig, löst sich leicht in Alkohol, Aether, und Chloroform, nicht in Wasser, und zerfällt beim Kochen mit Kalkwasser in Chloroform und i-Weinsäure (Kekulé und Strecker, A. 223, 188).

Tribromlävulinsäure, $C_5H_5Br_3O_3$, erhält man durch Erwärmen von Lävulinsäure in Chloroform-Lösung mit Brom; sie krystallisirt in dicken weissen Prismen vom Schmelzp. 81,5°, ist viel löslicher als die Bibromlävulinsäuren, und wird beim Kochen mit Wasser oder Alkalien zersetzt (Wolff, B. 20, 428).

β-Chlorlävulinsäure, $CH_3.CO.CHCl.CH_2.COOH$, entsteht beim Erwärmen von Lävulinsäure oder Lävulinsäureester mit viel Fünffach-Chlorphosphor, als hellgelbe, bei 160 bis 165° zersetzliche, in Berührung mit Alkalien zerfallende, und daher keine Salze bildende Flüssigkeit; zugleich scheint sich ihr Chlorid abzuscheiden, sowie ihr Aethylester $C_5H_6ClO_3.C_2H_5$, der bei 195° siedet (Seissl, A. 249, 272). Conrad und Guthzeit (B. 17, 2286) beschreiben einen Ester $C_5H_6ClO_3.C_2H_5$, aus Lävulinsäureester mittelst freien Chlors erhalten, als gelbliches Oel vom spec. Gewicht 1,196 bei 21°, das bei 225 bis 230° siedet, und in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist; dieser Ester, der nach Bender (B. 21, 2493) zwei Verbindungen mit Phenylhydrazin eingeht, kann mit dem ersterwähnten nicht identisch sein, und gehört vielleicht der α-Chlorlävulinsäure an.

Bichlorlävulinsäure, $C_5H_6Cl_2O_3$, gewann Seissl (a. a. O.) in weissen Nadeln vom Schmelzp. 77° aus Lävulinsäure und Chlor,

und ihren bei etwa 200° siedenden Ester aus Lävulinsäureäthylester und Fünffach-Chlorphosphor.

*α*-Methyl-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).COOH$, erhielt BISCHOFF (A. 206, 319) aus *β*-Methylacetbernsteinsäureester, und CIAMICIAN und ZANETTI (B. 23, 1788) aus Methyllävulinaldioxim durch Kochen mit Alkalien; sie ist ein dicker farbloser Syrup, bräunt sich an der Luft, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, siedet unzersetzt bei 247° und unter 3 mm Druck bei 153 bis 156°, geht beim längeren Kochen in ein Anhydrid über, und zeigt die Dissociationsconstante $k = 0{,}00303$. Die Salze sind syrupös, der Aethylester siedet bei 208°, und liefert ein Phenylhydrazon, dessen Schmelze mit Chlorzink zur *α*-Dimethyl-*β*-Indolessigsäure führt. Salpetersäure oxydirt die *α*-Methyl-Lävulinsäure zu Kohlensäure, Oxalsäure, und Brenzweinsäure; bei der Destillation mit Schwefelphosphor entsteht 1-3-Thioxen

$$\begin{array}{c} CH.C(CH_3) \\ CH_3\overset{\diagup\!\!\diagup}{<}\ \ \ \overset{\diagdown\!\!\diagdown}{>}CH, \\ S \end{array}$$

und 1-3-4-Thioxenol

$$\begin{array}{c} CH.C(CH_3) \\ CH_3.C\overset{\diagup\!\!\diagup}{<}\ \ \ \overset{\diagdown\!\!\diagdown}{>}C.OH \\ S \end{array}$$

(THORNE, B. 18, 2263; BISCHOFF, B. 23, 623; DEGEN, A. 263, 151; ZELINSKY, B. 20, 2017). Ein Anhydrid der Nitroso-*α*-Methyllävulinsäure, $CH_3.CO.C(NOH).CH(CH_3).COOH$, beobachtete THAL (B. 25, 1718) beim Nitrosiren des *β*-Methylacetbernsteinsäureesters.

*β*-Methyl-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.COOH$, stellte BISCHOFF (B. 23, 623; A. 206, 313) aus *α*-Methylbernsteinsäureester dar; sie ist sehr hygroskopisch, erstarrt bei —12° zu blättrigen Krystallen, siedet unzersetzt bei 242°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, giebt leicht lösliche und bis auf das Zinksalz amorphe Salze, sowie einen bei 205° siedenden Ester, und wird von Salpetersäure zu Kohlensäure, Brenzweinsäure, und etwas Oxalsäure oxydirt; die Destillation mit Schwefelphosphor ergiebt 1-2-Thioxen

$$\begin{array}{ccc} CH_3.C & — & CH \\ \| & & \diagdown\!\!\diagdown \\ CH_3.C & & CH \\ & \diagdown S \diagup & \end{array}$$

und 1-2-4-Thioxenol

$$\begin{array}{l} CH_3.C{-}CH \\ \quad\ \| \quad \diagdown \\ CH_3.C \quad C.OH \\ \quad\ \diagdown S \diagup \end{array}$$

(PAAL und PÜSCHEL, B. 20, 2557; GRÜNEWALD, B. 20, 2585).

**δ-Methyl-Lävulinsäure** oder **Homolävulinsäure**, $CH_2(CH_3).CO.CH_2.CH_2.COOH$, liefert das, aus dem Dibromide der Hydrosorbinsäure entstehende Isocaprolakton, $C_6H_{10}O_3$, beim Kochen mit viel Wasser; sie krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 32°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, wird durch Eisenchlorid lebhaft violett gefärbt, und bildet krystallisirte Salze (FITTIG, A. 200, 5; HILLERT, A. 268, 67).

**α-Dimethyl-Lävulinsäure** (Mesitonsäure), $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.COOH$, gewann PINNER (B. 14, 1070; 15, 579) durch Kochen mit Salzsäuregas gesättigten Acetons mit Cyankalium und Alkohol; sie krystallisirt in Prismen und Platten vom Schmelzp. 74 bis 77°, ist in Wasser, Alkohol, Aether, und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich, siedet unter 15 mm Druck bei 135 bis 138°, zeigt die Dissociationsconstante $K = 0{,}00108$, bildet krystallisirte Salze und einen bei 210° siedenden Aethylester, giebt mit salpetriger Säure Dimethylmalonsäure, und geht beim Destilliren in ein Anhydrid $C_7H_{10}O_2$ (das Dimethyl-Angelikalakton) über, dessen farblose Prismen in Wasser leicht löslich sind, das bei 24° schmilzt, und bei 167° unzersetzt siedet (ANSCHÜTZ und GILLET, A. 247, 108; BISCHOFF und WALDEN, B. 26, 1452).

**α-β-Dimethyl-Lävulinsäure**, $CH_3.CO.CH(CH_3).CH(CH_3).COOH$, stellte ZELINSKY (B. 20, 2017) aus Dimethylsuccinsäureester her; sie ist eine farblose, bei 240° siedende Flüssigkeit, und giebt beim Destilliren mit Schwefelphosphor v-Trimethylthiophen $C_4H(CH_3)_3S$.

**α-Aethyl-Lävulinsäure**, $CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_5).COOH$, entsteht beim Kochen von β-Aethylacetsuccinsäureester mit Säuren oder Alkalien, als farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, sich an der Luft bräunende Flüssigkeit, wird bei — 15° noch nicht fest, siedet bei 250° und unter 45 mm Druck bei 170 bis 175°, giebt bei längerem Kochen ein Anhydrid $C_7H_{10}O_2$ (Siedep. 219°), zeigt die Dissociationsconstante $K = 0{,}00293$, bildet gummöse Salze und einen bei 225° sieden-

den Aethylester, und geht bei der Oxydation in Kohlensäure und Aethylbernsteinsäure, bei der Reduction in α-Aethyl-γ-Oxyvaleriansäure $CH_3.CHOH.CH_2.CH_2.COOH$ und α-Aethylvalerolakton $C_7H_{12}O_2$ über (YOUNG, A. 216, 39; THORNE, S. 39, 340 und B. 14. 2238; BISCHOFF und WALDEN, B. 26, 1452).

**α-Aethyl-β-Methyl-Lävulinsäure**, $CH_3.CO.CH(CH_3).CH(C_2H_5).COOH$, erwähnt THORNE (B. 18, 2263), und erhielt beim Destilliren ihr Anhydrid.

**α-Phenyl-Lävulinsäure**, $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).COOH$, gewannen BAEYER u. PERKIN (B. 17, 72) aus Phenylacetbernsteinsäureester, und STERN (A. 268, 86) aus Phenylbromvaleriansäure; sie krystallisirt in Blättchen vom Schmelzp. 126°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, und Chloroform, giebt krystallisirte Salze, darunter ein in charakteristischen langen Nadeln anschiessendes Zinksalz, wird von Natriumamalgam zu Phenylvalerolakton reducirt, zerfällt, bei 38 mm Druck destillirt, in Wasser und Phenyl-Angelikalakton, liefert ein in feinen Nadeln vom Schmelp. 140° krystallisirendes Hydrazon $C_{17}H_{18}N_2O_2$, und geht beim Destilliren mit Schwefelphosphor in 1-3-Methylphenylthiophen

```
        HC——C.C6H5
       //    ||
CH3.C         CH
       \    /
         S
```

über (WELTNER, B. 18, 790; ERDMANN, A. 254, 218; PAAL und PÜSCHEL, B. 20, 2557; GRÜNEWALD, B. 20, 2585).

**β-Benzal-Lävulinsäure**, $CH_3.CO.C{=}(CH.C_6H_5).CH_2.COOH$, entsteht durch Condensation von Lävulinsäure und Benzaldehyd in *saurer* Lösung, krystallisirt in weissen Prismen vom Schmelzp. 125°, löst sich bei 18° in 200, bei 100° in 30 bis 40 Thln. Wasser, und mit prächtig rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, giebt beim Erhitzen ein Anhydrid, liefert krystallisirte Salze, und wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt. Essigsäureanhydrid wirkt nicht ein, Hydroxylamin erzeugt das neutrale Benzlävoxim

$$C_6H_5.CH{=}C{<}\begin{matrix}C(CH_3){=}N\\CH_2{-\!\!-}CO\end{matrix}{>}O,$$

dessen Oxydation zur Benzalbernsteinsäure (Phenylitakonsäure)

$$\begin{matrix}C_6H_5.CH{=}C{-}COOH\\ \quad\quad\quad\quad |\\ \quad\quad\quad\quad CH_2.COOH\end{matrix}$$

führt, Natriumamalgam reducirt zunächst zu $\beta$-Benzyl-Lävulinsäure (siehe unten), und weiterhin, in concentrirter stark alkalischer Lösung, zu $\beta$-Benzyl-$\gamma$-Oxyvaleriansäure $CH_3.CHOH.CH(C_7H_7).CH_2.COOH$ und zu $\beta$-Benzyl-Valerolakton

$$\begin{array}{l}\phantom{CH_3.\,}C\text{———————}CO \\ CH_3.\,\overset{|}{C}O.CH(C_7H_7).\overset{|}{C}H_2,\end{array}$$

und die trockene Destillation ergiebt 3-Aceto-1-Naphtol (ERDMANN, B. 18, 3441; 21, 635; 24, 3201; A. 254, 182; DOLLFUS, B. 25, 1927).

$\delta$-Benzal-Lävulinsäure, $CH(=CH.C_6H_5).CO.CH_2.CH_2.COOH$, gewinnt man durch Condensation von Lävulinsäure und Benzaldehyd in alkalischer Lösung, die auch in der Kälte und bei stärkerer Verdünnung eintritt; sie krystallisirt in weissen Spiessen vom Schmelzp. 120°, giebt mit Essigsäureanhydrid eine neutrale Verbindung, mit Hydroxylamin ein saures Oxim, das zu keiner zweibasischen Säure oxydirbar ist, bei der Reduction $\delta$-Benzyl-Lävulinsäure (siehe unten), und bei der trockenen Destillation kein Naphtolderivat, sondern einen Kohlenwasserstoff und Benzal-Angelikalakton. Ihr Dibromid krystallisirt in schönen weissen Prismen vom Schmelzp. 153°, und hat die Formel $C_{12}H_{12}Br_2O_3$; eine $\delta$-Chlorbenzal-Lävulinsäure $C_{12}H_{11}ClO_3$ entsteht durch Condensation von Lävulinsäure und m-Chlorbenzaldehyd in alkalischer Lösung, schmilzt bei 128°, und verhält sich der Muttersubstanz analog (ERLENMEYER, B. 23, 74; ERDMANN, A. 258, 129; B. 24, 3201).

$\beta$-$\delta$-Dibenzal-Lävulinsäure, $CH=(CH.C_6H_5).CO.C=(CH.C_6H_5).CH_2.COOH$, ist das Product der Condensation von $\beta$-Benzal-Lävulinsäure mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung (ERDMANN, a. a. O.).

Die oben erwähnte $\beta$-Benzyl-Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CH_2.COOH$, krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzp. 98°, destillirt unter 40 mm Druck bei 235°, zerfällt bei längerem Sieden in Wasser und $\beta$-Benzyl-Angelikalakton, und liefert krystallisirte Salze, sowie ein sehr beständiges Oxim $C_{12}H_{11}O_2N$, dessen Nadeln bei 94° schmelzen (ERDMANN, A. 254, 182).

Die $\delta$-Benzyl-Lävulinsäure, $CH_2(CH_2.C_6H_5).CO.CH_2.CH_2.COOH$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 88°, und ihr Oxim schmilzt erst bei 149° (ERDMANN, A. 258, 129).

β-Furfural-Lävulinsäure entsteht durch Condensation von Lävulinsäure und Furfurol in saurer Lösung, und hat die Formel $CH_3.CO.C(=CH.C_4H_3O).CH_2.COOH$; sie krystallisirt in gelben Nadeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, bildet krystallisirte Salze und ein sehr beständiges Hydrazon, und geht bei der trockenen Destillation in m-Aceto-α-Oxycumaron über (KEHRER und KLEEBERG, B. 26, 345; ERDMANN, B. 24, 3201).

δ-Furfural-Lävulinsäure, $CH(=CH.C_4H_3O).CO.CH_2.CH_2.COOH$, ist das Product der Condensation von Lävulinsäure und Furfurol in alkalischer Lösung; sie bildet schöne Krystalle vom Schmelzp. 113°, löst sich leicht in Aether, Benzol, und Chloroform, giebt beim Erwärmen δ-Furfural-Angelikalakton

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad O\text{——}CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\;\; | \\ (C_4H_3O.CH=).C.CH_2.CH_2, \end{array}$$

und mit Alkohol und Salzsäure Dilävulinsäure (Acetonylacetondiessigsäure)

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH \end{array}$$

(LUDWIG und KEHRER, B. 24, 2776; ERDMANN, B. 24, 3201).

β-δ-Furfural-Lävulinsäure, $CH=(CH.C_4H_3O).CO.C(=CH.C_4H_3O).CH_2.COOH$, beobachteten KEHRER und KLEEBERG (a. a. O.) als Nebenproduct der β-Säure; sie krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzp. 148°, ist in heissem Wasser wenig löslich, wirkt stark reducirend, und liefert gut krystallisirte Salze.

Acetyl-Lävulinsäure. Unter diesem Namen wurde eine Substanz beschrieben, die aus Lävulinsäure bei dreistündigem Erhitzen mit Eisessig auf 100°, oder beim längeren Stehen mit Essigsäureanhydrid entsteht, ferner auch aus α-Angelikalakton und Eisessig beim Stehen (rascher beim Erwärmen auf 100°), endlich aus Silberacetat und Lävulinsäurechlorid oder aus Chloracetyl und lävulinsaurem Silber, nicht aber aus Chloracetyl und Lävulinsäure selbst, — wobei sich vielmehr Chlorvalerolakton bildet (BREDT, A. 236, 225 und 314). Der Körper krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die nach FOCK (Kryst. 17, 368) das Axenverhältniss $a:b:c = 1{,}6383:1:0{,}4621$ und den Axenwinkel 73° 24′ haben, schmilzt bei 78°, siedet unter 15 mm Druck bei 140°, unter 12 mm Druck bei 127,4°, lässt sich aus Wasser und Alkohol unzersetzt umkrystallisiren, ist nicht sauer, und zer-

fällt beim Kochen an der Luft in Essigsäure und die beiden Angelikalaktone. Hiernach liegt nicht eine wahre acetylirte Lävulinsäure vor, sondern ein acetylirtes Oxyvalerolakton

$$\begin{array}{l}\quad\;\; O\text{—————————}CO \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3.C(O.C_2H_3O).CH_2.CH_2,\end{array}$$

und mit Hinweis auf gewisse, von ROSER (A. 240, 133) hervorgehobene Analogien, haben daraufhin BREDT (a. a. O.), sowie ANSCHÜTZ (A. 239, 161), auch die Lävulinsäure nicht als Ketonsäure, sondern als $\gamma$-Oxyvalerolakton

$$\begin{array}{l}\quad\;\; O\text{——————}CO \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\; | \\ CH_3.C(OH).CH_2.CH_2\end{array}$$

betrachten wollen. Wie jedoch VOLHARD eingehend nachwies, liegt hierzu keine Berechtigung vor. Die Bildung des Acetyl-Oxyvalerolaktons erklärt sich, wenn man annimmt, dass zunächst aus Lävulinsäure die Verbindung $CH_3.C{=}(O.OC.CH_3)_2.CH_2.CH_2.COOH$ entsteht, die dann in Essigsäure und

$$\begin{array}{l}\quad\;\; O\text{—————————}CO \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3.C(O.OC.CH_3).CH_2.CH_2\end{array}$$

zerfällt (MICHAEL, Am. 9, 364; AUTENRIETH, B. 20, 3187 und 3911); Phenylhydrazin giebt ferner aus der sog. Acetyl-Lävulinsäure das Hydrazon der Phenylhydrazonlävulinsäure, $CH_3.C({=}N_2H.C_6H_5).CH_2.CH_2.CO(N_2H_2.C_6H_5)$, welches auch aus der Lävulinsäure selbst gewonnen werden kann, sich bei der Oxydation aber ganz anders verhält als die entsprechenden Derivate wirklicher Oxylaktone (VOLHARD, A. 267, 106); auch der Lävulinsäureäthylester reagirt nicht nach Art der letzteren mit Phenylhydrazin (MICHAEL, J. pr. II, 44, 113); endlich sprechen auch die Lösungs- und Neutralisationswärmen (TANATAR, A. 273, 31), sowie das magnetische Drehungsvermögen (PERKIN, N. 65, 284), für die Ketonsäure-Natur der Lävulinsäure, wenn auch, aus solchen Erscheinungen an sich, bindende Schlüsse nur mit Vorsicht gezogen werden dürfen (OSTWALD, Z. Ph. 11, 123). — Von der irrthümlichen Ansicht ausgehend, dass die sog. Acetyllävulinsäure $CH_3.CO.CH(C_2H_3O).CH_2.COOH$ sei, versuchte MAGNANINI (B. 21, 1523; G. 19, 275) eine Diacetyl-Lävulinsäure darzustellen, und glaubte beim zehnstündigen Erhitzen von 1 Thl. Lävulinsäure mit 5 Thln. Eisessig auf 200 bis 225° das Anhydrid derselben, die sog. Dehydro-Diacetyl-

Lävulinsäure, $C_9H_{10}O_4$, aufgefunden zu haben; später wurde jedoch diese Verbindung als die Carbonsäure des $\alpha$-$\alpha'$-Dimethyl-$\beta$-Acetylfurfurans,

$$\begin{array}{ccc} CH_3.CO.C & \text{——} & C.COOH \\ \| & & \| \\ CH_3.C & & C.CH_3 \\ & \diagdown O \diagup & \end{array},$$

erkannt (MAGNANINI, Centr. 92, 816; 93, 933).

### 5. Gährung.

Die d-Fruktose ist, mit wenigen Ausnahmen, der nämlichen Gährungen fähig wie der Traubenzucker, insbesondere wird sie durch sämmtliche von FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) geprüfte reine Hefenarten, mit Ausnahme des auch hier unwirksamen Saccharomyces membranaefaciens, ebenso rasch und vollkommen vergohren wie d-Glykose; das Nämliche gilt für Saccharomyces Vordermannii (WENT und PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 1043), sowie für den sog. Sacch. apiculatus (CREMER, Biol. 29, 525).

Mit gewöhnlicher Bier- und Weinhefe vergährt die d-Fruktose nach DUBRUNFAUT (C. r. 25, 307), sowie nach TOLLENS und STONE (Z. 38, 1156) langsamer und schwieriger als Traubenzucker, liefert aber die nämlichen Producte wie dieser, und auch die nämlichen Mengen. BOURQUELOT hingegen behauptet umgekehrt, dass die Fruktose stets rascher als Traubenzucker vergähre, sowohl für sich, als auch in Gemischen (C. r. 100, 1466). JODLBAUER fand, dass schon für ein Gemenge gleicher Theile Fruktose und d-Glykose die Gährdauer doppelt so lange sei, als die für letztere allein nöthige (Z. 38, 308). Nach O'SULLIVAN endlich soll in solchen Mischungen anfangs der Traubenzucker rascher als die Fruktose vergähren, später aber das Verhältniss sich umkehren (Centr. 93, 540). Die Widersprüche dieser Angaben, auf die noch weiter unten, bei Besprechung des Invertzuckers, zurückzukommen sein wird, sind um so schwieriger aufzuklären, als zumeist keine reinen Hefengattungen angewandt wurden, die einzelnen Saccharomyceten sich aber möglicherweise den Gemengen mehrerer Zuckerarten gegenüber sehr verschieden verhalten können.

Von einigen Mucorarten, von dem, die Edelfäule der Trauben verursachenden Schimmelpilze Sclerotia Fuckeliana (dessen Conidien-Fruktification als Botrytis cinerea bekannt ist), sowie von Monilia albicans (dem sog. Soorpilze) und Monilia java-

nica ist nachgewiesen, dass sie Fruktose ebenso vollständig wie d-Glykose vergähren (LINOSSIER und ROUX, C. r. 110, 868; WENT und PRINSEN-GEERLIGS, a. a. O.; MÜLLER-THURGAU, L. J. 17, 83; KÖNIG und KARSCH, F. 34, 1). Dasselbe gilt für Bacillus orthobutylicus (GRIMBERT, Chz. 17, R. 169), für Leuconostoc mesenterioïdes (LIESENBERG und ZOPF, D. Z. 17, 1644), und für die von BEYERINCK beschriebenen Leuchtbacterien (Centr. 89, 81; 91, 225). Hingegen wachsen Bacterium aceti sowie Bacterium xylinum zwar in Fruktoselösungen, vermögen sie aber nicht zu vergähren (BROWN, S. 49, 172 u. 432; 50, 643; 51, 638); die als Gährungsproduct angesehene Cellulose dürfte von den Membranen der Gährungserreger herrühren.

### 6. Die Verbindungen der Fruktose.

a) Verbindungen mit Säuren, Alkoholen, u. s. f.; Aether.

Fruktose-Tetrasulfosäure, $C_6H_8(HSO_4)_4O_2$, entsteht beim Lösen von Inulin in Chlorsulfonsäure, ist aber unbeständig, und zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Schwefelsäure und Fruktose (CLAËSSON, J. p. II, 20, 27). — Eine andere, jedoch nicht näher untersuchte Sulfosäure will NAQUET durch Einwirkung eines Gemisches von Schwefel- und Salpetersäure auf Fruktose erhalten haben (Z. ang. 1892, 529); bei der Oxydation, der sie leichter unterliegen soll als die Fruktose selbst, liefert sie angeblich eine sehr grosse Menge Weinsäure. Die Richtigkeit dieser Behauptungen ist bisher nicht genügend erwiesen.

Borsäure-Verbindungen von nicht genauer bekannter Zusammensetzung bilden sich beim Versetzen einer Lösung von Borsäure oder Biboraten (allein oder mit Natriumbicarbonat gemischt) mit Fruktose, wobei sofort stark saure Reaction eintritt, und complexe Säuren entstehen, die aber beim weiteren Verdünnen wieder zerfallen (KLEIN, C. r. 99, 144; LAMBERT, C. r. 108, 1016; DONATH, Chz. 17, 1826; JEHN, A. ph. 25, 250 und 26, 495). Aus einem erwärmten Gemische von Fruktose und Borax zieht Aether eine ähnliche Säure aus, welche amorph ist, die Flamme schön grün gefärbt, und durch Wasser in Borsäure und Fruktose zerlegt wird (DUNSTAN, B. 16, 2504).

Pentacetyl-Fruktose, $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$, wurde, nachdem WINTER (Z. 37, 796; A. 244, 295) ihre Darstellung vergeblich versucht hatte, von ERWIG und KÖNIGS (B. 23, 673) durch vor-

sichtiges Acetyliren der Fruktose erhalten. Sie ist ein farbloses, zähes, hygroskopisches Harz, löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff, und wird beim Kochen mit Wasser theilweise, bei dreistündigem Erhitzen mit 2 Vol. $^1/_{20}$-Normal-Schwefelsäure vollständig verseift; in Chloroform-Lösung wirkt sie schwach rechtsdrehend. Das Pentacetat reagirt nicht als Keton und hat daher vielleicht die Constitution

$$CH_2O(C_2H_3O).\overbrace{CH.CHO(C_2H_3O).CHO(C_2H_3O).C}^{O}(OC_2H_3O)\\.CH_2O(C_2H_3O),$$

so dass also die Ketongruppe durch Anlagerung von Essigsäureanhydrid unwirksam geworden wäre.

Acetochlor-Fruktose erwähnen KOLLI und VACHOVIĆ (Centr. 80, 613); sie soll der Acetochlorglykose vollkommen analog sein.

Benzoyl-Fruktosen. Eine Tribenzoyl-Verbindung beobachtete KUENY (H. 14, 330), eine in Alkohol lösliche Tetrabenzoyl-Verbindung $C_6H_8(C_7H_5O)_4O_6$ vom Schmelzp. 108° SKRAUP (M. 10. 389), und ein amorphes Pentabenzoat vom Schmelzp. 79°, PANORMOFF (Centr. 91 b., 853); nähere Untersuchungen fehlen.

Methyl- und Aethyl-Fruktosid erwähnt FISCHER (N. Z. 31, 67); sie sind bisher nur in syrupöser Form bekannt, und werden durch Hefen-Invertin und Hefen-Glykase leicht hydrolysirt (FISCHER, B. 27, 3479). Die Chlorcalcium-Doppelverbindung einer äthylirten Fruktose scheint beim Einwirken von Salzsäuregas auf eine Suspension von Fruktosekalk in absolutem Alkohol zu entstehen (HERZFELD und WINTER, Z. 36, 108). Auch sei an dieser Stelle nochmals auf das von HERZFELD und WINTER beschriebene, und von Letzterem später als Fruktoseäthylat $C_6H_{11}O_5.O.C_2H_5$ betrachtete Product verwiesen.

Fruktose-Mercaptale existiren nach FISCHER nicht (B. 27, 674).

Fruktose-Resorcin entsteht ähnlich wie die analoge Arabinose- und Glykose-Verbindung, ist eine anfangs rosa bis rosarothe Masse, die aber schon nach einigen Stunden bei gewöhnlicher Temperatur dunkelroth und in Wasser unlöslich wird, und giebt beim Erwärmen mit FEHLING'scher Lösung eine intensiv rothviolette Färbung (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1359).

Fruktose-Phloroglucin scheint nach COUNCLER (B. 28, 26) gemäss der Gleichung

$$3\,C_6H_{12}O_6 + 3\,C_6H_6O_3 = C_{36}H_{34}O_{17} + 10\,H_2O$$

zu entstehen. Analog wie die betreffenden Verbindungen der Arabinose, Glykose, u. s. f., dargestellt, bildet es zunächst eine dunkelgrüne Gallerte; gereinigt ist es ein amorphes, blaugraues, leicht in Alkohol, schwer in Wasser lösliches Pulver, färbt sich bei 228° dunkel, zersetzt sich bei 250°, und liefert mit Brom unlösliche Substitutionsproducte.

Cyanhydrin. Das Fruktosecyanhydrin stellt man nach KILIANI und DÜLL (B. 23, 449) am besten dar, indem man 10 bis 20 g möglichst reinen 70- bis 75 procentigen Fruktosesyrup mit der äquivalenten Menge 50procentiger Blausäure, einem Tropfen verdünnten Ammoniak, und falls thunlich mit einem Körnchen bereits fertigen Cyanhydrines in eine Flasche bringt, diese luftdicht verschlossen in kaltes Wasser setzt, die nach etwa einer Stunde völlig erstarrte Masse mit Alkohol von 92 Proc. übergiesst und verrührt, und sie, nach sofortigem Absaugen, über Schwefelsäure im Vacuum stehen lässt. Das reine Cyanhydrin $C_7H_{13}O_6N$ krystallisirt in charakteristischen, schneeweissen, seidenglänzenden, monoklinen Tafeln und Nadeln, die bei 110° erweichen, bei 115 bis 117° unter Zersetzung schmelzen, in trockenem Zustande völlig luftbeständig sind, und sich sehr leicht in Wasser, gar nicht in absolutem Alkohol und Aether lösen; es ist schwach rechtsdrehend, stark reducirend, wird von nascirendem Wasserstoffe nicht verändert, und liefert mit Silberoxyd Cyansilber, beim längeren Stehen mit Wasser und beim Kochen mit Alkalien Fruktose und Blausäure, und beim Kochen mit Wasser, sowie bei der Einwirkung von Salzsäure Fruktosecarbonsäure, deren Lakton, und deren Ammoniumsalz (KILIANI, B. 18, 3066; 19, 221, 772 und 1914).

Zur Darstellung der Fruktosecarbonsäure übergiesst man, nach KILIANI und DÜLL (B. 23, 449) 10 g reines Cyanhydrin mit 20 g bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Salzsäure, concentrirt die, nach zweistündigem Stehen mit 1 Vol. Wasser verdünnte Flüssigkeit am Wasserbade zum dünnen Syrup, verdünnt und concentrirt wiederholt, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist, versetzt mit überschüssigem Barythydrat, sättigt die eingedickte, vom Ammoniak völlig befreite Lösung mit Kohlensäure, entfärbt mit Knochenkohle, fällt den restlichen Baryt mit Schwefelsäure und die restliche Salzsäure mit Silberoxyd genau aus, und lässt das

zum Syrup eingedickte Filtrat (dem man womöglich etwas bereits fertiges Lakton zusetzt) unter Umrühren erkalten; die nach einigen Stunden erstarrte Masse wird mit starkem Alkohol angerührt, abgesaugt, und gewaschen. Hat man das Cyanhydrin mit rauchender Salzsäure zersetzt, so kann man auch sogleich eine kleine Menge des Syrups über Schwefelsäure unter Umrühren eintrocknen lassen, und mit dem, nach ein bis zwei Tagen ausgeschiedenen Krystallbrei, die Hauptmasse binnen drei bis vier Wochen zur Krystallisation bringen. Das so erhaltene Lakton der Fruktosecarbonsäure, $C_7H_{12}O_7$, bildet flache Tafeln oder Prismen. die bei 126° erweichen und bei 130° schmelzen, ist stark rechtsdrehend, löst sich leicht in Wasser, schwer in starkem Alkohol. und liefert beim Kochen mit Wasser das Ammoniumsalz der Fruktosecarbonsäure (KILIANI und DÜLL, B. 23, 449). Bei der Reduction mit Natriumamalgam erhält man Fruktoheptose, einen Zucker mit verzweigter, nicht normaler Kohlenstoffkette (FISCHER. B. 23, 937), und bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor $\alpha$-Methyl-Caprolakton $C_7H_{12}O_2$, d. i. das Lakton der Methyl-n-Butylessigsäure $CH_3.(CH_2)_3.C{<}^{H}_{CH_3}.COOH$, woraus folgt. dass die Fruktosecarbonsäure selbst eine $\alpha$-Methoxyl-Pentoxycapronsäure ist, und die Constitution

$$CH_2OH.(CHOH)_3.C{<}^{OH}_{O.CH_3}.COOH$$

hat; demgemäss entsteht nach DÜLL (B. 24, 348), bei der allmählichen Oxydation mit 2 Thln. verdünnter Salpetersäure (1:2) am Wasserbade bei 40°, keine Säure der Zuckersäuregruppe. sondern die dreibasische normale Tetraoxy-Butantricarbonsäure $COOH.(CHOH)_3.C{<}^{OH}_{COOH}.COOH$, sowie deren Lakton.

Die freie Fruktosecarbonsäure, wie man sie durch Einwirkung von Salzsäure auf das Fruktosecyanhydrin, oder durch Zerlegen ihres Kalksalzes mit Oxalsäure erhält, krystallisirt nicht. geht leicht in das Lakton über, und ist unbeständig, wird aber in reinem Zustande von Alkalien nicht angegriffen. Ihr Ammoniumsalz $C_7H_{13}O_8.NH_4$, das man aus dem Cyanhydrine durch Kochen mit Wasser oder Salzsäure, sowie aus dem Laktone mittelst wässerigen Ammoniaks erhält, krystallisirt, beim Stehen der mit Alkohol versetzten Lösung über Schwefelsäure, in schönen. monoklinen, bei 100° völlig beständigen Prismen aus (DÜLL, B. 24. 348); ein basisches Kalksalz scheidet sich als weisse Gallerte ab.

und geht, wenn man mit Oxalsäure neutralisirt und im Vacuum eindickt, in das neutrale Salz $(C_7H_{13}O_8)_2 . Ca$ über, welches gelblich, amorph, und in Wasser leicht löslich ist, und bei der Zerlegung mit Oxalsäure ein nicht krystallisirendes Gemenge von freier Säure und Lakton liefert; die Salze mit Magnesium, Cadmium, Blei, und Zink, sind weisse, wasserlösliche, gummöse Massen; das Hydrazid krystallisirt auch aus der stark concentrirten Lösung nur langsam, ist in heissem Alkohol löslich, schmilzt bei 162°, zersetzt sich bei 188°, färbt sich mit Eisenchlorid schon in wässeriger Lösung, und ist zur Abscheidung und Reindarstellung der Säure nicht geeignet.

Das Nitril der Anilido-Fruktosecarbonsäure, $CH_2OH . (CHOH)_3 . C(NH . C_6H_5)(CN) . CH_2OH$, entsteht durch Anlagerung von Blausäure an das Anilid der Fruktose (s. unten); das Phenylhydrazid der Säure schmilzt bei 131° (STRAUSS, B. 27, 1287).

## b) Verbindungen mit Basen; Doppelsalze.

Fruktosamin, $C_6H_{13}NO_5$, entsteht nach FRANCHIMONT und LOBRY DE BRUYN (Centr. 94, 374) ebenso wie Glykosamin, beim Stehen einer Lösung von Fruktose in methyl- oder auch in äthylalkoholischem Ammoniak. Neben der krystallisirten Verbindung scheidet sich auch eine amorphe aus, vielleicht unter innerer Condensation und Bildung eines stickstoffhaltigen Kernes, worauf die grosse Beständigkeit gegen kochende Schwefelsäure oder die KJELDAHL'sche Mischung schliessen lässt.

Möglicher Weise ist das Fruktosamin mit dem sog. Isoglykosamin $C_6H_{11}(NH_2)O_5$ identisch, welches FISCHER (B. 19, 1920) aus dem Osazone des Traubenzuckers durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig gewann. Behufs Darstellung dieser Verbindung suspendirt man 1 Thl. Glykosazon in einem Gemische von 6 Thln. absoluten Alkohols mit 2 Thln. Wasser, reducirt bei 40 bis 50° durch allmähliches Eintragen von 2,5 Thln. Zinkstaub und 1 Thl. Eisessig unter stetem Schütteln, fällt aus dem Filtrate das Zink durch Schwefelwasserstoff, verdunstet die abermals filtrirte Lösung im Vacuum bei 40 bis 45°, löst den Syrup in Alkohol, fällt durch Zusatz von viel Aether das Acetat, wäscht dessen Krystalle mit absolutem Alkohol, verwandelt sie durch Lösen in Wasser und Versetzen mit Oxalsäure und Alkohol in das Oxalat, und zersetzt endlich dieses durch Kalk (FISCHER, B. 19, 1920). Das freie Isoglykosamin ist ein Syrup, der sich leicht in Alkohol, nicht in

Aether löst, und stark reducirend wirkt. Das Chlorhydrat und Sulfat bilden Syrupe, die sich leicht in Wasser, Alkohol, und concentrirter Salzsäure lösen, das Pikrat krystallisirt in feinen gelben Warzen, das Chloroplatinat in gelben, hygroskopischen Flocken, das Acetat $C_6H_{11}NO_5 . C_2H_4O_2$, in feinen Nadeln, die sich bei über 135° unter Gasentwickelung zersetzen und in Wasser leicht, in absolutem Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich sind, das Oxalat $C_6H_{13}NO_5 . C_2H_2O_4$ in Gruppen farbloser feiner Nadeln, welche bei 140 bis 145° unter Gasentwickelung schmelzen, und sich sehr leicht in Wasser lösen, aber fast gar nicht in absolutem Alkohol. Sämmtliche Salze sind linksdrehend, und spalten mit Alkalien erwärmt leicht Ammoniak ab. Durch salpetrige Säure wird das Isoglykosamin nicht in Glykose zurückverwandelt, sondern in d-Fruktose übergeführt, so dass ihm offenbar die Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2(NH_2)$ zukommt; auch das saure Oxalat geht, in 10 Thln. Eiswasser gelöst, und mit Natriumnitrit behandelt, binnen wenigen Stunden glatt in Fruktose über (Fischer und Tafel, B. 20, 2569).

Fruktose-Anilid $C_{12}H_{17}NO_5$. Diese Verbindung wird nach Sorokin (B. 19, 513; J. pr. II, 37, 291) ebenso wie jene des Traubenzuckers dargestellt, und krystallisirt langsam in rechteckigen Tafeln oder kleinen Nadeln vom Schmelzp. 147°, die sich wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem, und gar nicht in Aether lösen; sie ist linksdrehend, und zwar beträgt die Rotation einer Lösung in Alkohol von 90 Proc. für $p = 2{,}0159$ $\alpha_D = -185{,}5°$, für $p = 1{,}0437$ $\alpha_D = -194{,}3°$, für $p = 0{,}7119$ $\alpha_D = -215{,}7°$, und die Rotation einer Lösung in absolutem Methylalkohol für $p = 1{,}4362$ $\alpha_D = -181{,}1°$. Das Anilid reagirt neutral, wirkt etwas reducirend, ergiebt mit Brom Tribromanilin, mit Salpetersäure Oxalsäure, und mit Alkalien Milchsäure und tiefere Zersetzungsproducte; nach Strauss (B. 27, 1287) hat es die Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.C{=}N.C_6H_5.CH_2OH$, und liefert demgemäss mit Blausäure das Nitril der Anilido-Fruktosecarbonsäure (s. oben).

Fruktose-o-Toluid. Eine kleine Menge dieser krystallisirten Verbindung beobachtete Sorokin (a. a. O.) beim Vermischen der alkoholischen Lösungen.

Fruktose-Oxim, $C_6H_{13}O_6N$. Dieses von Rischbieth (B. 20, 2673) vergeblich gesuchte Oxim erhält man nach Wohl (B. 24, 995), indem man in concentrirter stark alkoholischer Hydroxylaminlösung die entsprechende Menge krystallisirter Fruk-

tose löst, einen kleinen Theil dieses Gemisches über Schwefelsäure stellt und öfters mit einem Glasstabe reibt, und die binnen ein bis zwei Tagen entstehenden Krystalle in die Hauptmenge einträgt. Es bildet weisse Krystalle vom Schmelzp. 118°, ist ziemlich stark linksdrehend, reducirt ammoniakalische Silberlösung erst beim Erwärmen, und zwar unter Spiegelbildung, wird beim Erhitzen mit starkem Alkali zersetzt, und gleicht im Uebrigen völlig dem ihm sehr ähnlichen Oxime des Traubenzuckers.

Fruktose-Hydrazon und -Osazon. Phenylhydrazin bildet aus Fruktose zunächst das noch nicht näher untersuchte Hydrazon $CH_2OH.(CHOH)_3.C(N_2H.C_6H_5).\overset{*}{C}H_2OH$ und sodann, durch Oxydation der $\overset{*}{C}H_2OH$ bezeichneten Gruppe, das Osazon $CH_2OH.(CHOH)_3.C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$, welches mit dem Osazone der d-Glykose identisch ist, und sich schon bei ziemlich niedriger Temperatur binnen 10 bis 12 Minuten abscheidet (Fischer, B. 17, 579; 20, 821; 22, 87; 23, 2118).

Kaliumfruktosat, $C_6H_{11}KO_6$, fällt beim Vermischen der absolut alkoholischen Lösungen von Fruktose und Aetzkali als dichter, weisser, flockiger Niederschlag aus, und geht, mit absolutem Alkohol gereinigt und im Vacuum getrocknet, in ein gelbliches, erdiges, sehr hygroskopisches Pulver über (Dafert, Z. 34, 574).

Natriumfruktosat, $C_6H_{11}NaO_6$, erhält man aus absolut alkoholischer Fruktoselösung und Natriumäthylat bei 50°, als weissliche, zerreibliche, sehr zerfliessliche Masse, die bei 100° 1 Mol. Wasser verliert, und dabei gelblich und caramelartig wird (Hönig und Rosenfeld, B. 12, 45). — Doppelsalze mit den Chloralkalien giebt die Fruktose nicht (Herzfeld und Winter, Z. 36, 108).

Calciumfruktosate. Die Verbindung $C_6H_{12}O_6.3CaO$, oder vielleicht $C_6H_9(Ca.OH)_3O_6$, beschrieb zuerst Dubrunfaut (A. ch. III, 21, 169), der sie aus Invertzucker gewann, und in weissen, nadelförmigen, doppeltbrechenden Prismen erhielt, die sich in kaltem Wasser sehr schwer lösten (erst in 333 Thln.), durch heisses aber zersetzt wurden; Winter vermochte dieses Fruktosat nicht wieder darzustellen (Z. 37, 796). Péligot (J. fabr. 21, 6; Z. 30, 226), der gleichfalls Dubrunfaut's Vorschrift befolgte, konnte dasselbe ebenso wenig auffinden, sondern beobachtete ein anderes Fruktosat, über welches später auch Herzfeld und Winter (Z. 36, 108), sowie Winter (Z. 37, 796

A. 244, 295) berichteten. Man erhält dasselbe am besten, indem man in eine kalte, nicht mehr als dreiprocentige Lösung von krystallisirter Fruktose 2 Mol. frisch bereitetes reinstes Kalkhydrat einrührt, sofort durch einen Eistrichter filtrirt, und so stark abkühlt, dass die ganze Mutterlauge erstarrt; es krystallisiren dann anfangs Doppelbüschel stark lichtbrechender Nädelchen, später schöne, durchsichtige, seidenglänzende, farblose, in grösseren Mengen schneeweisse, sechsseitige Tafeln, anscheinend aus einem Gemische mehrerer Hydrate, $C_6H_{12}O_6 . Ca(OH)_2 + 2 H_2O$, $C_6H_{12}O_6 . Ca(OH)_2 + 5 H_2O$, u. s. f., bestehend, und leicht verwitternd. Durch Trocknen im Vacuum geht, nach PÉLIGOT (a. a. O.) das Hydrat $C_6H_{12}O_6 . Ca(OH)_2 + 2 H_2O$ oder $C_6H_{11}(Ca . OH)O_6 + 2 H_2O$ in die wasserfreie Verbindung $C_6H_{12}O_6 . 2 CaO$ über, deren weisse Krystalle sich beliebig lange unzersetzt aufbewahren lassen; trocknet man jedoch über Aetzkalk, so hält das Fruktosat noch 1 Mol. Krystallwasser zurück, durch welches nach einiger Zeit, selbst bei Luftabschluss, Zersetzung eintritt, wobei Saccharin und Glycinsäure entstehen. Die ursprüngliche Verbindung löst sich, nach PÉLIGOT, in 137 Thln. kalten Wassers, viel leichter aber in warmem Wasser, und sehr leicht in Fruktoselösung; die wässerige Lösung ist, wie WINTER bestätigte, sehr unbeständig, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und zersetzt sich beim Erhitzen sofort, beim Stehen in der Kälte allmählich, wobei sich nach einigen Wochen am Boden des Gefässes 3 bis 4 mm lange, zerbrechliche, luftbeständige, über Schwefelsäure verwitternde Rhomboëder der Verbindung $(CaCO_3)_2 . 11 H_2O$ ausscheiden, welche mit dem von PELOUZE beobachteten ähnlichen Hydrate **nicht** identisch ist. Beim Trocknen des Calciumfruktosates über Schwefelsäure erhielt WINTER eine gelbliche, schliesslich sogar kanariengelbe Masse der Zusammensetzung $2(C_6H_{12}O_6 . CaO) + H_2O$ (?), die sich bei 170° schon in 118 Thln. Wasser löst, und völlig löslich in verdünntem Glycerin (1:2) ist. Suspendirt man Calciumfruktosat in absolutem Alkohol, und leitet Salzsäuregas ein, so scheidet sich anscheinend eine Doppelverbindung von Chlorcalcium mit einem Fruktoseäther als weisse, unlösliche Masse aus.

Durch Einrühren feinsten Aetzkalkstaubes in verdünnte kalte Fruktose- oder Invertzuckerlösung, lässt sich nach HERZFELD, wie bereits erwähnt, die Fruktose in ähnlicher Weise wie der Rohrzucker (siehe bei diesem) fast quantitativ in Form einer unlöslichen Kalkverbindung ausfällen, deren Zusammensetzung jedoch nicht feststeht.

Ein Fruktosat $(C_6H_9O_6)_2 \cdot Ca_3$ soll nach PELLET angeblich beim Kochen von Invertzucker mit Kalk entstehen, und durch Kohlensäure unzersetzbar sein.

Baryum-Fruktosat erwähnt WACHTEL (Ö. 6, 340) ohne nähere Beschreibung, und DAFERT (B. 17, 227) schildert es als weissen, leicht zersetzlichen Niederschlag, der durch Alkohol aus einer Lösung der Bestandtheile gefällt wird. Die Angabe MANOURY's (Bl. Ass. 10, 399), dass Barythydrat auch aus wässeriger Lösung ein Fruktosat niederschlage, ist entschieden unrichtig; WINTER endlich (a. a. O.) vermochte überhaupt keine Verbindung darzustellen.

Strontium-Fruktosat, von DUBRUNFAUT flüchtig erwähnt, scheint nach WINTER (a. a. O.) ebenfalls nicht zu existiren.

Blei-Fruktosat. Digerirt man reines Bleihydrat 12 Stunden mit 40procentiger Fruktoselösung, versetzt das Filtrat mit 1 Vol. absoluten Alkohols, saugt sofort ab, und trocknet sogleich über Schwefelsäure, so erhält man das Fruktosat $C_6H_{12}O_6 \cdot 2\left(Pb{<}^{OH}_{OH}\right)$, bei 150° getrocknet $C_6H_{12}O_6 \cdot PbO$ (WINTER, a. a. O.); es ist frisch gefällt dunkelgelb und in Bleiessig löslich, getrocknet lederbraun und in Bleiessig unlöslich, zieht keine Kohlensäure an, zersetzt sich nicht an der Luft, zeigt in verdünntem Natron gelöst Rechtsdrehung, wirkt in der Wärme reducirend, und verglimmt beim Erhitzen unter Funkensprühen, wobei zahlreiche kleine Bleikügelchen zurückbleiben. Das stark rechtsdrehende Blei-Fruktosat, das GILL (Am. 1871, 167) beim Versetzen einer Fruktoselösung mit Bleiessig beobachtete, das aber durch Bleizucker, oder Bleiessig nebst freier Essigsäure nicht gebildet wird (EDSON, Z. 40, 1037), scheint mit dem Obigen identisch gewesen zu sein.

Versetzt man concentrirte Fruktoselösung mit ammoniakalischem Bleiessig, so bildet sich ebenfalls die Verbindung $C_6H_{12}O_6 \cdot 2Pb(OH)_2$; in verdünnter Lösung entsteht aber ein anderes Fruktosat (oder ein Gemenge mehrerer?), das frisch gefällt gelbweiss ist, nach wenigen Tagen aber prächtig rothviolett wird, und sich stark erhitzt, wenn man es Exsiccator-trocken an die Luft bringt (WINTER, a. a. O.). Die Entstehung dieser Verbindung beobachtete schon KÜLZ (Biol. 27, 228). Das, durch einen Ueberschuss ammoniakalischen Bleiessigs gefällte, weisse Fruktosat, wird leicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt, nicht aber durch Kohlensäure (WINTER, Z. 38, 783).

Fällt man Fruktoselösung mit Bleiacetat, und setzt dann Sodalösung zu, so verschwindet der anfänglich gebildete Niederschlag, und kommt auch beim Verdünnen oder Kochen nicht wieder zum Vorschein (STERN und FRÄNKEL, Z. ang. 1893, 579). In überschüssiger Sodalösung geht Bleicarbonat schon bei Gegenwart sehr kleiner Mengen Fruktose in Lösung (STERN u. HIRSCH. Z. ang. 1894, 117); aus einer mit Bleiessig versetzten Fruktoselösung lässt sich daher, nach BORNTRAEGER (Z. ang. 1894, 521), das Blei durch Soda, und auch durch Natriumsulfat, nicht quantitativ ausfällen, wohl aber durch Dinatriumphosphat; hat man aber mit Bleizucker geklärt, so gelingt die Fällung auch mittelst Natriumsulfat.

Digerirt man reines, frisch gefälltes Chlorblei mit 40procentiger Fruktoselösung, fällt das Filtrat mit Alkohol, und trocknet den gewaschenen Niederschlag sofort, so erhält man das Doppelsalz $C_6H_{12}O_6 . 2 PbCl_2$, als luftbeständige, hellbraune, in der Wärme reducirend wirkende Masse; ganz analog bildet und verhält sich das Doppelsalz $C_6H_{12}O_6 . 2 Pb(NO_3)_2$, welches beim Erhitzen explosionsartig verpufft (HERZFELD u. WINTER, Z. 36, 108; WINTER, a. a. O.).

Eisen-Fruktosat. Metallisches Eisen löst sich allmählich in 75procentiger Fruktoselösung, und Alkohol fällt dann einen dunklen Syrup, der eine spröde, schwarze Eisenverbindung gelöst enthält (WINTER, a. a. O.).

Wismuth-Fruktosat. Krystallisirtes (nicht basisches) Wismuthnitrat wird durch concentrirte Fruktoselösung nicht zersetzt, wie durch Wasser oder Traubenzuckerlösung, sondern löst sich allmählich; Erwärmen ist jedoch zu vermeiden, da sonst plötzliches Aufblähen zu einem spröden gelben Schaume, zuweilen sogar heftige explosive Zersetzung (ohne nitrose Dämpfe, jedoch mit starkem Essigsäuregeruche) eintritt. Absoluter Alkohol (1 Vol.) fällt aus der Lösung ein 47 bis 54 Proc. Wismuth enthaltendes, daher schwerlich einheitliches Wismuth-Fruktosat, welches, sofort getrocknet, eine gelbliche, luftbeständige Masse bildet, sich bei 105° bräunt und bei 120° zersetzt, in heissem Wasser und in starken Säuren löslich ist, Linksdrehung zeigt, reducirend wirkt, durch heisse Natronlauge selbst zu metallischem Wismuth reducirt wird, und sich bei starkem Erhitzen entzündet, wobei Wismuth zurückbleibt (HERZFELD und WINTER, a. a. O.; WINTER, a. a. O.).

### c) Glykoside; Doppelverbindungen mit Traubenzucker.

Dass eine Anzahl von Glykosiden bei der Hydrolyse auch d-Fruktose ergiebt, scheint kaum einem Zweifel unterworfen; die zuweilen beobachteten linksdrehenden Zucker sind aber niemals einer zur Identificirung genügenden näheren Prüfung unterworfen worden.

Mit Traubenzucker liefert die Fruktose verschiedene zumeist krystallisirte Doppelverbindungen. Aus einem 30 Jahre alten Invertzuckersyrup isolirte BERTHELOT (C. r. 103, 533) die Verbindungen $C_6H_{12}O_6$ (Fruktose) + 5 $C_6H_{12}O_6$ (d-Glykose) + 6 $H_2O$, ferner $C_6H_{12}O_6$ (Fruktose) + 3 $C_6H_{12}O_6$ (d-Glykose), und vielleicht auch $C_6H_{12}O_6$ (Fruktose) + 2 $C_6H_{12}O_6$ (d-Glykose); die erstere krystallisirt in schönen weissen Nadeln, wird bei 100° wasserfrei, zeigt so bei $t = 20°$ $\alpha_D = +32{,}2°$, ist völlig vergährbar, reducirt fast ebenso stark wie Traubenzucker, und wird durch Lösungsmittel, namentlich Wasser, sofort zersetzt; die zweite bildet weisse, ganz trockene Prismen, und zeigt $\alpha_D = +15°$; die dritte wurde nicht krystallisirt erhalten, scheint keine Rotation zu besitzen, und könnte daher mit dem zuweilen beobachteten optisch-inactiven Glykosengemische identisch sein. Aehnliche Krystalle wie BERTHELOT untersuchte auch HERZFELD (Z. 37, 916) und fand $\alpha_D = +43{,}10°$; desgleichen erhielt WINTER (Z. 37, 796) eine krystallisirte, optisch-active, aber nicht birotirende Verbindung von 1 Mol. Traubenzucker und 2 Mol. Fruktose, und WIECHMANN (S. C. 19, 408) isolirte aus Honig zwei krystallisirte Verbindungen mit 78,15 Proc. d-Glykose und 20,05 Proc. Fruktose, bezw. 52,39 Proc. d-Glykose und 41,57 Proc. Fruktose. Die Inversion des Rohrzuckers mittelst Invertin führt, nach O'SULLIVAN (Z. 42, 690), ebenfalls manchmal zu krystallisirten Verbindungen dieser beiden Zuckerarten, aus denen man die d-Glykose nur durch wiederholtes Waschen und Auskochen mit Alkohol, und durch mehrfache Krystallisation aus Wasser und Methylalkohol abzuscheiden vermag.

Nach TOLLENS bestehen die krystallisirten, sehr süss schmeckenden Efflorescenzen, die sich auf getrockneten Früchten häufig bemerkbar machen, aus derartigen Verbindungen von Glykose und Fruktose; in der That fand GRIMBERT (J. ph. V, 20, 485) eine solche aus 83,4 Proc. Traubenzucker und 11,1 Proc. Fruktose zusammengesetzt.

## 7. Nachweis und Bestimmung der Fruktose.

### a) Fruktose allein, qualitativ.

Die zum qualitativen Nachweise der Fruktose empfohlenen Mittel sind ziemlich spärlich, und zum Theile auch wenig zuverlässig. Nach DUBRUNFAUT ist die Linksdrehung des Zuckers, die Bildung einer schwer löslichen Kalkverbindung, und die geringe Widerstandsfähigkeit gegen Wärme und Säuren zu beachten, nach TOLLENS die Nichtentstehung von Zucker- oder Schleimsäure bei der Oxydation, nach DAFERT (Z. 34, 574) die schon binnen 12 Stunden eintretende starke Ausscheidung von Kupferoxydul aus kalter Kupferacetat-Lösung, nach WINTER (Z. 38, 783) die Fällung einer durch Kohlensäure nicht zerlegbaren Verbindung bei Zusatz überschüssigen ammoniakalischen Bleiessigs, und nach STERN u. FRÄNKEL (Z. ang. 1893, 579) das weiter oben erwähnte Verhalten des Bleiacetat-Niederschlages gegen Sodalösung. Die Reductionserscheinungen der Fruktose stimmen fast alle genau mit jenen des Traubenzuckers überein, obwohl sie häufig intensiver oder rascher verlaufen; eine nicht zu concentrirte, nicht im Ueberschusse vorhandene ammoniakalische Kupfersulfatlösung, die keine allzu grosse Ammoniakmenge enthält, wird jedoch nach GUIGNET (C. r. 109, 528) nur von Traubenzucker und nicht von reiner Fruktose reducirt. Charakteristischer für Fruktose ist die Abscheidung ihres krystallisirten, bei 117° schmelzenden Cyanhydrines (FISCHER u. TAFEL, B. 20, 2569), sowie die Darstellung des Osazones nach der schon wiederholt erwähnten Methode von MAQUENNE (C. r. 112, 799), wobei 1 g Fruktose 0,70 g in schönen Nadeln krystallisirtes Osazon ergiebt, also mehr als doppelt soviel wie z. B. d-Glykose. Nach DÜLL (Chz. 19, 216) erhält man 1,6 g Osazon aus 1 g Fruktose, wenn man den Zucker mit 2 g Phenylhydrazin, 2 g Essigsäure von 50 Proc., und 40 ccm Wasser $1^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbade erwärmt, das abfiltrirte Osazon mit 20 ccm heissem Wasser auswäscht, und erst bei gewöhnlicher Temperatur auf einer Thonplatte, dann bei 100° im Trockenschranke bis zur Gewichtsconstanz trocknet; neben der Fruktose dürfen natürlich nicht solche Substanzen vorhanden sein, die, wie z. B. Inulin, unter den angegebenen Bedingungen selbst von Essigsäure angegriffen und hydrolysirt werden.

Auf dem Nachweise des, aus der Fruktose (aber auch aus anderen Ketosen!) leicht und in grosser Menge abspaltbaren

Furfurols, beruhen einige scharfe, aber nicht unbedingt für Fruktose charakteristische Reactionen. Versetzt man z. B. eine kalte Lösung von 2 Thln. Fruktose, oder eines Fruktose-haltigen Zuckers (Rohrzucker, Raffinose), mit 1 Thl. Resorcin und 1 Vol. starker Salzsäure (spec. Gew. 1,18) und erwärmt rasch, so tritt eine prächtig eosinrothe Färbung ein, und beim Erkalten entsteht ein rother, amorpher, in Alkohol unter intensiver Rothfärbung löslicher Farbstoff (SELIWANOFF, Centr. 87, 308 und 91, 55; B. 20, 181); nach TOLLENS (Z. 41, 895) ist diese Reaction in farbloser Lösung höchst empfindlich, in gefärbter weniger scharf, und gelingt am besten, wenn man die zu prüfende Flüssigkeit mit 1 Vol. rauchender Salzsäure versetzt, etwas von einer Lösung von 0,5 g Resorcin in 30 ccm Wasser nebst 30 ccm starker Salzsäure hinzufügt, und das Gemisch auf einer kleinen Flamme vorsichtig erhitzt. Nimmt man statt der Salzsäure Schwefelsäure, so entsteht eine gelbbraune Lösung, die durch Wasser gefällt wird (RAYMAN, Centr. 87, 622). Phloroglucin und Salzsäure giebt eine eigenartige gelbbräunliche Lösung (WHEELER und TOLLENS, Z. 39, 848), Diphenylamin eine intensiv dunkelblaue (LÖW, B. 21, 271), während z. B. die $\alpha$-Naphtol-Reaction völlig mit jener des Traubenzuckers übereinstimmt (MOLISCH, M. 7, 198).

Wie zuerst CAMOIN und VIDAN (J. ph. III, 7, 234), später BAUDOUIN sowie MERKLING (A. ph. 10, 440) wahrnahmen, färbt sich eine Lösung von 0,1 g Rohrzucker in 10 ccm rauchender Salzsäure, die mit 20 ccm Sesamöl geschüttelt, und dann stehen gelassen, oder schwach erwärmt wird, ausgesprochen rosa; diese Erscheinung, die nach CHAMBOVET und ROCHE (J. ph. V, 23, 235) auch bei Benutzung von Erdnussöl eintritt, ist nach VILLAVECCHIA und FABRIS (Z. ang. 1892, 509; 1893, 505) für Fruktose charakteristisch, und erfolgt, wie schon MILLIAU (C. r. 106, 550) wahrnahm, durch Reaction einer eigenthümlichen, in jenen Oelen enthaltenen leicht verharzenden Fettsäure auf diese Zuckerart, oder vielmehr auf das aus ihr abgespaltene Furfurol. Eine alkoholische Lösung jener Fettsäure färbt sich, mit etwas Furfurol und starker Salzsäure versetzt, tief carmoisinroth, wird durch Natriumbisulfit nach einiger Zeit gelb gefärbt, und zeigt zwischen den Spectrallinien $D$ und $F$ einen charakteristischen, gegen $D$ zu verwaschenen Absorptionsstreifen (GASSEND, Chz. 16, R. 154; MORPURGO, Centr. 94, 112). — Im Widerspruche mit diesen Angaben behauptet jedoch SCHÖNVOGEL (Centr. 94 b., 716), dass die charakteristische

Färbung in der Kälte auch mit Sesamöl nicht, beim Erwärmen aber mit allen Oelen eintrete.

Eine weitere, auf die Gegenwart von Furfurol zurückzuführende Reaction, ist die beim Versetzen von Fruktose (6 Thln.) mit Veratrin (1 Thl.) und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure eintretende Gelbfärbung, die allmählich einem grünen, und zuletzt einem blauen Farbentone Platz macht (WEPPEN, F. 13, 454; WENDER, Chz. 17, 950). Aehnlich wirken auch einige andere Alkaloïde.

### b) Fruktose allein, quantitativ.

Die quantitative Bestimmung der Fruktose wurde zuerst von SOXHLET näher studirt (J. pr. II, 21, 227; Z. 28, 368): es reducirt 0,5 g Fruktose in einprocentiger Lösung 97,2 ccm unverdünnter, oder 93,0 ccm vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung; das Reductionsverhältniss, welches, früheren Ansichten entgegen, von dem der Glykose verschieden ist, wird durch Verdünnung erniedrigt, durch Kupferüberschuss erhöht; von der KNAPP'schen Quecksilberlösung werden 100 ccm durch 198 mg Fruktose in halbprocentiger, und durch 197 mg in einprocentiger Lösung reducirt; 100 ccm der SACHSSE'schen Lösung erfordern 213 mg Fruktose in halbprocentiger und 222,5 mg in einprocentiger Lösung; 1 g Fruktose in einprocentiger Lösung reducirt daher 508,5 ccm KNAPP'scher und 449,5 ccm SACHSSE'scher Lösung.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Fruktose stellte LEHMANN (Z. 34, 993) eine Tabelle auf, und zwar sollte, bei 15 Minuten Kochzeit, zwischen den Mengen des reducirten Kupfers ($y$) und der Fruktose ($x$) die Beziehung bestehen: $y = 7{,}54 + 1{,}75\,x - 0{,}00094\,x^2$; HÖNIG und SCHUBERT (M. 8, 559) haben zwar LEHMANN's Zahlen bestätigt gefunden, diese können aber trotzdem nicht als richtig angesehen werden, da die benutzte Fruktose (nach HERZFELD's späteren Mittheilungen) nicht rein war, und ausserdem eine Kupferlösung von abweichender Zusammensetzung zur Anwendung kam. Nach HÖNIG und JESSER (M. 9, 562; Z. 38, 1027) ist das Reductionsvermögen der Fruktose, bei genauer Einhaltung der ALLIHN'schen Vorschriften, und bei zwei Minuten Kochdauer (welche vollkommen genügt), für alle Concentrationen unter 1 Proc. kleiner als das des Traubenzuckers, und zwar besteht die Gleichung

$$y = -5{,}372 + 1{,}91856\,x - 0{,}0007605\,x^2;$$

hiernach entsprechen z. B mg Kupfer ($y$) mg Fruktose ($x$):

| x | y | x | y | x | y | x | y |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 13,73 | 80 | 143,24 | 140 | 248,32 | 200 | 347,91 |
| 20 | 32,69 | 90 | 161,14 | 150 | 265,32 | 210 | 363,99 |
| 30 | 51,50 | 100 | 178,88 | 160 | 282,16 | 220 | 379,92 |
| 40 | 70,15 | 110 | 196,47 | 170 | 298,85 | 230 | 395,70 |
| 50 | 88,65 | 120 | 213,90 | 180 | 315,33 | 240 | 411,32 |
| 60 | 107,10 | 130 | 231,09 | 190 | 331,67 | 250 | 426,73. |
| 70 | 125,20 | | | | | | |

SULZ (Z. B. 19, 316) fand, bei 15 Minuten langem Kochen von 25 ccm Kupfervitriollösung (mit 69,278 g krystallisirtem Salze im Liter), 25 ccm einer Lösung mit 346 g Seignettesalz und 250 g Natron im Liter, nebst 50 ccm Wasser und 25 ccm der Zuckerlösung, als allgemeine Gleichung

$$y = 1{,}08 + 1{,}9674\,x - 0{,}001054\,x^2,$$

aus der sich u. A. folgende Werthe für wasserfreie Fruktose ergaben:

| y | x | y | x | y | x | y | x |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 9,67 | 130 | 68,01 | 240 | 130,57 | 340 | 192,03 |
| 30 | 14,82 | 140 | 73,51 | 250 | 136,51 | 350 | 198,46 |
| 40 | 19,99 | 150 | 79,05 | 260 | 142,49 | 360 | 204,94 |
| 50 | 25,21 | 160 | 84,62 | 270 | 148,51 | 370 | 211,49 |
| 60 | 30,45 | 170 | 90,23 | 280 | 154,48 | 380 | 218,09 |
| 70 | 35,71 | 180 | 95,87 | 290 | 160,69 | 390 | 224,75 |
| 80 | 41,02 | 190 | 101,55 | 300 | 166,86 | 400 | 231,48 |
| 90 | 46,35 | 200 | 107,28 | 310 | 173,07 | 410 | 238,28 |
| 100 | 51,72 | 210 | 113,04 | 320 | 179,33 | 420 | 245,13 |
| 110 | 57,11 | 220 | 118,84 | 330 | 185,66 | 430 | 252,05 |
| 120 | 62,54 | 230 | 124,69 | | | | |

Die von SULZ ermittelten höheren Werthe für das Reductionsvermögen, erklären sich aus der Benützung der nach LEHMANN's Angabe dargestellten Kupferlösung, sowie der LEHMANN'schen Arbeitsweise, an Stelle der ALLIHN'-SOXHLET'schen.

Wendet man die Lösung von OST an (B. 23, 3003; Z. 41, 97), so reduciren 50 mg Fruktose, bei 6 bis 15 Minuten Kochzeit, 173,8 bis 179,3 mg Kupfer, und 50 ccm der Lösung werden maassanalytisch von 99 mg Fruktose eben entfärbt; gewichtsanalytisch findet man, bei einer Kochdauer von 10 Minuten:

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mg Kupfer: | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 |
| mg Fruktose: | 14,7 | 17,5 | 29,3 | 23,0 | 25,7 | 28,5 | 31,2 | 34,0 | 36,8 | 39,6 | 42,5 | 45,3 | 48,1 |
| mg Kupfer: | 180 | 190 | 200 | 210 | 220 | 230 | 240 | 250 | 260 | 270 | 280 | 290 | 298,7 |
| mg Fruktose: | 51,0 | 54,0 | 57,0 | 60,2 | 63,5 | 66,9 | 70,6 | 74,4 | 78,8 | 83.5 | 88,6 | 94,2 | 99,0. |

Die Resultate sind übrigens für Fruktose weniger scharf als für die meisten der übrigen Zucker, jedoch bietet immerhin die

OST'sche Lösung, den sonst üblichen gegenüber, auch hier viele Vorzüge.

Die quantitative Bestimmung der Fruktose kann nach SCHEIBLER (N. Z. 7, 217) auch auf Grund der Reaction derselben gegen Natriumamalgam ausgeführt werden, falls nicht gleichzeitig andere Stoffe zugegen sind, auf die Natriumamalgam ebenfalls einwirkt. Misst man nämlich die Menge von Wasserstoffgas, welche ein abgewogenes Quantum Natriumamalgam in angesäuertem Wasser entwickelt, so liefert eine abgewogene überschüssige Menge desselben Amalgames, bei seiner Einwirkung auf verdünnte Schwefelsäure, in welcher sich Fruktose gelöst findet, nicht das berechnete, sondern ein um so kleineres Wasserstoffquantum, je mehr Fruktose vorhanden war. Die Menge der letzteren lässt sich dabei aus der Differenz der Wasserstoffmengen nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6$ berechnen.

c) Traubenzucker neben Fruktose.

Zur qualitativen Erkennung des Traubenzuckers neben Fruktose eignet sich, nach STAHEL (A. 258, 242), das Diphenylhydrazid desselben in vorzüglicher Weise, da es sich, durch vorsichtiges Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether, selbst in Gegenwart von viel Fruktose sehr gut abscheiden lässt; ebenso geeignet ist nach WOLFF (B. 28, 160) die Benzhydrazidverbindung der d-Glykose. — Nach VILLIERS u. FAYOLLE (C. r. 119, 75; Z. 44, 1051) wird die, nach ihrer Vorschrift dargestellte Lösung von fuchsinschwefliger Säure zwar von Glykose entfärbt (wie von allen Aldosen), nicht aber von Fruktose (wie von allen Ketosen).

Die bisher bekannten quantitativen Bestimmungsmethoden lassen nach KÖNIG und KARSCH (F. 34, 1) sämmtlich noch sehr viel zu wünschen übrig. SIEBEN hat eine solche (Z. 34, 837) auf die leichtere Zerstörbarkeit der Fruktose durch verdünnte Säuren begründet: 100 ccm einer Lösung, die 2,5 g des Zuckergemisches enthält, werden mit 60 ccm sechsfach-normaler Salzsäure in einen Kolben, dessen Hals ein Trichter lose verschliesst, drei Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt, sofort abgekühlt, mit 56 bis 58 ccm sechsfach-normaler Natronlauge neutralisirt, und auf 250 ccm aufgefüllt, worauf man 25 ccm zur Bestimmung des Traubenzuckers nach ALLIHN verwendet. In künstlichen Gemischen von 20 bis 90 Thln. d-Glykose mit 80 bis 100 Thln. Invertzucker wurden so durchschnittlich 98,56 Thle. von 100 Thln. d-Glykose wiedergefunden, und zwar im Einzelfalle desto mehr.

je weniger Fruktose gleichzeitig anwesend war. HERZFELD erhielt indessen nur 93,5, und bei Anwendung siebenfach-normaler Salzsäure sogar nur 91,3 Thle. Traubenzucker wieder (Z. 35, 967), und auch WIECHMANN bezeichnet das Verfahren als ungenau (Z. 41, 327 und 727). DAMMÜLLER, der es einer sorgfältigen Nachprüfung unterwarf (Z. 38, 751), stellte fest, dass nicht eine drei-, sondern eine anderthalbstündige Kochdauer die günstigsten Resultate ergiebt, d. h. möglichst wenig Glykose und möglichst viel Fruktose zerstört. Bei Untersuchung von Gemengen bekannter Zusammensetzung kamen die (nach ALLIHN's Vorschrift) gefundenen Zahlen für Glykose, den wirklich angewandten Mengen desto näher, je mehr Fruktose vorhanden war. Bei einem Gemische gleicher Theile beider Zucker wurden nur 1,28 Proc. Glykose zu wenig erhalten, bei Anwendung reiner Glykose aber 28,24 Proc.; die SIEBEN'sche Methode lässt demnach nur dann annähernd zuverlässige Resultate erwarten, wenn Glykose und Fruktose in genau oder wenigstens ungefähr gleicher Menge vorhanden sind, da unter anderen Verhältnissen offenbar die Zerstörung der Fruktose nicht regelmässig und glatt genug vor sich geht.

Die Verschiedenheit des Reductionsverhältnisses, welche Traubenzucker und Fruktose gegen FEHLING'sche und SACHSSE'sche Lösung zeigen, gestattet gleichfalls eine quantitative Bestimmung dieser Zuckerarten neben einander; bezeichnet man mit $F$ und $S$ die Zahl der, für 1 Volum der Zuckerlösung verbrauchten ccm FEHLING'scher und SACHSSE'scher Lösung, sowie mit $x$ und $y$ die gesuchten Mengen der Glykose und Fruktose in Grammen, so hat man die beiden Gleichungen

$$210{,}4\,x + 186{,}0\,y = F, \quad \text{und} \quad 330{,}5\,x + 222{,}5\,y = S,$$

aus denen sich die unbekannten $x$ und $y$ leicht berechnen lassen. Ebenso könnte man auch die Methoden von KNAPP und SACHSSE combiniren, und hätte dann die Gleichungen

$$330{,}5\,x + 222{,}5\,y = S, \quad \text{und} \quad 201{,}8\,x + 197{,}0\,y = K$$

zu lösen. Dieselben, übrigens stets nur annähernden Verfahren, können in gleicher Weise für alle Zuckerarten angewandt werden, deren Reductionsconstanten bekannt sind; auch liesse sich in analoger Weise eine optische mit einer chemischen Bestimmung verknüpfen.

Eine derartige (indirecte) Methode hat z. B. NEUBAUER angegeben (B. 10, 827): denkt man sich nämlich den ganzen, mit

Kupferlösung bestimmten Zuckergehalt eines Gemisches z. B. als reine Fruktose, so würde demselben eine genau bestimmbare Linksdrehung zukommen; aus der Differenz zwischen dieser berechneten Zahl, und der durch den Versuch gefundenen (wegen Anwesenheit von Glykose kleineren), lässt sich, da die Rotation beider Zuckerarten bekannt ist, ein Schluss auf die Menge derselben ziehen.

Die von WINTER (Z. 38, 783) erdachte Trennungsmethode von Glykose und Fruktose vermittelst ihrer basischen Bleiverbindungen, deren erstere durch Kohlensäure zersetzbar ist, die letztere aber nicht, hat bisher eine wissenschaftlich brauchbare Ausarbeitung nicht erfahren; das Nämliche gilt für den Vorschlag von SAILLARD (Bl. Ass. 10, 354), welcher die theilweise Fällbarkeit der Fruktose durch überschüssigen Bleiessig betrifft.

## B. Die Links-Fruktose (l-Fruktose, l-Lävulose).

Die l-Fruktose, $C_6H_{12}O_6$, die zur d-Fruktose in derselben Beziehung steht, wie die l-Glykose oder l-Mannose zur d-Glykose oder d-Mannose, ist zuerst von FISCHER (B. 23, 373) durch Reduction des, aus dem Osazone der l-Glykose und der l-Mannose (also aus dem l-Glykosazone) darstellbaren l-Glykosons erhalten worden; auch entsteht sie bei der Vergährung der i-Fruktose (s. diese) mittelst gewöhnlicher Hefe, wobei nur die gewöhnliche d-Fruktose vergohren wird, l-Fruktose aber unverändert zurückbleibt (FISCHER, B. 23, 2618 und 3889). Sie verhält sich, wie es scheint, der d-Fruktose völlig analog, ist aber rechtsdrehend und giebt ein Osazon, welches mit jenem der l-Glykose identisch ist. Ihre Configuration drückt FISCHER (B. 24, 2683) durch nachstehendes Bild aus:

$$
\begin{array}{c}
CH_2OH \\
| \\
CO \\
| \\
H-C-OH \\
| \\
HO-C-H \\
| \\
HO-C-H \\
| \\
CH_2OH.
\end{array}
$$

## C. Die inactive Fruktose (i-Fruktose, i-Lävulose, α-Akrose).

Die i-Fruktose wurde zuerst von FISCHER und TAFEL (B. 20, 2566) aus dem Dibromide des Akroleïns, $C_3H_4Br_2O$, mittelst Baryt erhalten, und unter dem Namen α-Akrose beschrieben; ihre Bildung erfolgt hierbei nach der Gleichung

$$(C_3H_4Br_2O)_2 + 2Ba(OH)_2 = 2BaBr_2 + C_6H_{12}O_6.$$

Zur Darstellung der α-Akrose setzt man einer, in Eiswasser kalt gehaltenen Lösung von 75 g krystallisirtem Barythydrat in 1250 ccm Wasser, unter stetem Schütteln 50 g des freien im Vacuum destillirten Akroleïnbibromides tropfenweise zu, vereinigt acht solche Portionen, fällt nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure allen Baryt mittelst concentrirter Natriumsulfatlösung, verdampft die nach 12 Stunden abfiltrirte und mit Natron neutralisirte Flüssigkeit am Wasserbade im Vacuum auf 1500 ccm, versetzt sie nach dem Erkalten mit einer Lösung von 50 g salzsaurem Phenylhydrazin und 50 g krystallisirtem Natriumacetat in 100 ccm Wasser, filtrirt nach 12 Stunden von einer harzigen Ausscheidung ab, und erwärmt sodann mit je 150 g der nämlichen Salze. Nach vier Stunden hat sich eine dunkle krystallinische Fällung gebildet, die man erkalten lässt, mit Wasser wäscht, und auf Thontellern trocknet, wobei eine Ausbeute von etwa 75 g Substanz verbleibt; diese besteht aus den Osazonen der α-Akrose, und der gleichzeitig gebildeten isomeren β-Akrose (siehe unten). Bei wiederholtem Ausschütteln mit Aether löst sich das Osazon der letzteren auf, während das der ersteren ungelöst zurückbleibt, und durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol und Wasser, sowie durch drei bis viermaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, gereinigt werden kann. Die spätere genaue Untersuchung dieses Osazones ergab seine Identität mit dem i-Glykosazon aus i-Glykose oder i-Mannose; durch Einwirkung starker Salzsäure lässt es sich in i-Glykoson, durch Reduction mit Zink und Essigsäure in i-Glykosamin (α-Akrosamin) überführen, und ersteres geht bei der Reduction, letzteres bei der Behandlung mit salpetriger Säure in i-Fruktose (α-Akrose) über (FISCHER und TAFEL, B. 22, 97; FISCHER, B. 23, 386).

Da das Akroleïnbibromid vermuthlich zunächst Glycerinaldehyd oder Glycerose liefert, von der sich dann je zwei Mole-

cüle aldolartig condensiren (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566), so lag es nahe, auch eine directe Condensation der Glycerose einzuleiten. Lässt man letztere mit 1 Proc. Natron vier bis fünf Tage bei 0° stehen, bis die Lösung nur mehr beim Kochen reducirend wirkt, und behandelt dann bei Siedehitze mit überschüssigem Phenylhydrazin, so erhält man in der That das nämliche Gemisch zweier Osazone, aus dem man jenes der $\beta$-Akrose durch wiederholtes Auskochen mit 10 Vol. Essigäther ausziehen kann, während das $\alpha$-Akrosazon oder i-Glykosazon zurückbleibt, und durch Auskochen mit absolutem Alkohol, und Krystallisation aus Alkohol von 96 Proc. gereinigt wird (FISCHER und TAFEL, B. 20, 3384). Die Condensation erfolgt vermuthlich nach der Gleichung

$$CH_2OH.CHOH.COH + CH_2OH.CO.CH_2OH$$
$$= CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH.$$

(FISCHER, B. 23, 2128.)

Ob auch bei den von Löw entdeckten Condensationen des Formaldehydes (s. unten) i-Fruktose als Nebenproduct entsteht, ist ungewiss; FISCHER (B. 21, 988; 23, 2127), sowie FISCHER und PASSMORE (B. 22, 359) halten dies für sehr wahrscheinlich, Löw dagegen bestreitet es (B. 22, 470; L. V. 41, 131; N. Z. 29, 174).

Dass aus i-Isoglykosamin, dem Reductionsproducte des synthetischen i-Glykosazones, mittelst salpetriger Säure i-Fruktose dargestellt werden kann, ist bereits weiter oben erwähnt worden.

Verreibt man, nach GORUP-BESANEZ (A. 118, 257) Mannit mit Platinmohr in einer Schale, und befeuchtet das Gemenge mit Wasser, so tritt unter Entwickelung von Kohlensäure und Ameisensäure eine heftige Reaction ein, die sich jedoch erst nach einigen Wochen gänzlich vollendet, und neben Mannitan, $C_6H_{12}O_5$ und einer zweibasischen Säure, der Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$ (?), angeblich eine optisch-inactive Zuckerart $C_6H_{12}O_6$ entstehen lässt. Dieser, von GORUP-BESANEZ Mannitose genannte Zucker, den der genannte Forscher auch durch Oxydation von Mannit mit Salpetersäure als optisch-inactiven Syrup erhalten haben will, ist jedoch, wie u. A. aus den Untersuchungen DAFERT's (B. 17, 227; Z. 34, 574) hervorgeht, mit i-Fruktose nicht identisch: als weitere Oxydationsproducte wurden von DAFERT beobachtet: Mannitan-ähnliche Stoffe, ein optisch-inactiver, gährungsfähiger, nicht reducirender Gummi, Oxalsäure, Glykolsäure (?), i-Weinsäure, eine Säure $C_6H_{10}O_7$ (?), Mannitsäure (?), und eine Zuckersäure (wohl Mannozuckersäure). Keine i-Fruktose, sondern

wahrscheinlich d-Fruktose, ist auch das Product der Oxydation des Mannits mit Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd, und Brom (DAFERT, a. a. O., und B. 19, 911; IWIG und HECHT, B. 14, 1760 und 19, 471; BODENBENDER, Z. 14, 812; FISCHER, B. 23, 2125), sowie mit elektrolytischem Sauerstoff (RENARD, A. ch. V. 17, 289), und mit Nitrosocampher (CAZENEUVE, C. r. 109, 185). Auch die Oxydation des d-Sorbits ergiebt keine i-Fruktose, sondern vermuthlich nur d-Fruktose (FISCHER, B. 23, 3684); genauere, namentlich quantitative Untersuchungen in dieser Richtung fehlen jedoch noch gänzlich.

Die i-Fruktose ist ein weisser oder gelblicher, sehr süsser Syrup, der sich in Wasser und Alkohol leicht löst, durch Aether in Gestalt unbeständiger, sehr zerfliesslicher Flocken gefällt wird, optisch-inactiv ist, schon in der Kälte reducirend wirkt, und mit Hefe zur Hälfte vergährt, indem l-Fruktose zurückbleibt; mit Phenylhydrazin entsteht i-Glykosazon, und mit Natriumamalgam i-Mannit (Acrit, Schmelzp. 164°), dessen Oxydation zu den Mannonsäuren und Mannosen, sowie mittelst dieser zu den Glykonsäuren und Glykosen führt, demnach für die Synthese der Zuckerarten von hoher Wichtigkeit ist (FISCHER und TAFEL, B. 22, 97; FISCHER, B. 23, 386).

## D. Anhang zu den Fruktosen: Der Invertzucker.

### 1. Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen. Der Invertzucker, welcher nur aus Zweckmässigkeitsgründen hier als besondere Zuckerart behandelt werden soll, besteht aus einem Gemenge gleicher Theile d-Glykose und d-Fruktose; ein solches wird aus Saccharose, hauptsächlich durch den Einfluss verdünnter Säuren, Fermente und Enzyme erhalten, worüber alles Nähere bei der Besprechung dieser Zuckerart mitgetheilt werden soll. Diese Entstehung des Invertzuckers aus Rohrzucker entdeckte um 1830 DUBRUNFAUT, dem auch der Nachweis seiner Zusammensetzung, und die Isolirung der d-Fruktose zu verdanken ist (C. r. 25, 308; 29, 51; 42, 901).

Invertzucker und dem Invertzucker verwandte Gemische, sind in der Natur ausserordentlich verbreitet, indem sie den Hauptbestandtheil des pflanzlichen Honigs bilden; auf die in botanischer Hinsicht ausserordentlich merkwürdigen und wichtigen Entstehungs- und Ausscheidungs-Verhältnisse desselben kann leider

an dieser Stelle nicht eingegangen werden, und sei diesbezüglich auf die erschöpfende Darstellung in KERNER VON MARILAUN's „Pflanzenleben" (Bd. II, S. 168 ff.) verwiesen. Die Mengen, in denen der Honig vorkommt, sind ausserordentlich verschieden: während z. B. BOUSSINGAULT (C. r. 83, 978) in den Blüthen von 50 Pflanzen durchschnittlich 4,88 Proc., und WILSON (B. 11, 1835) 0,5 bis 10 mg, bisweilen auch nur 0,2 mg Invertzucker fand, so dass nach einer Berechnung des Letzteren z. B. erst 5600000 Rothkleeblüthen 1 Kilo Honig enthalten, führen nach KERNER (a. a. O.) oft einzelne Blüthen der tropischen Orchidee Coryanthes bis 30 g dickflüssigen Zuckersyrup, während wieder PLANTA (H. 10 227) erst aus 2129 Blüthen der Alpenrose, aus 2000 der Akazie und aus 5000 der Esparsette 1 g Invertzucker erhielt. Was die Zusammensetzung des Blüthenhonigs betrifft, so ist neben Traubenzucker und Fruktose, welche letztere häufig etwas überwiegt, zumeist auch noch Rohrzucker vorhanden, und zwar ist das zwischen diesen Zuckerarten herrschende Verhältniss selbst in verschiedenen Organen eines und desselben Individuums ein wechselndes, da sich u. A. häufig, je nach Alter und Entwickelung, verschiedene Mengen invertirender Enzyme vorfinden (PLANTA a. a. O.). In den Honigen von Bignonia radicans, Protea mellifera und Hoya carnosa enthält z. B. die Trockensubstanz 97,0, 96,6 und 12,24 Proc. Invertzucker, neben 2,85, 0, und 87,44 Proc. Rohrzucker; die ersteren beiden sind daher links-, der letztere aber rechtsdrehend, und es erhellt hieraus sogleich, dass die längst als unrichtig nachgewiesene, trotzdem aber immer noch häufig gebrauchte Eintheilung der Honige in rechtsdrehende sogen. Nadelholz-, und in linksdrehende sogen. Blumen-Honige, keine zutreffende ist. Eine grosse Anzahl stark rechtsdrehender Blüthenhonige beobachtete z. B. HEFELMANN (Centr. 94, 119 und 94 b, 584). Die Frage, ob der Invertzucker der Blüthenhonige stets durch Inversion primär gebildeten Rohrzuckers entsteht, kann zur Zeit weder mit Sicherheit bejaht noch verneint werden.

Im Bienenhonige sind Traubenzucker, Fruktose, Rohrzucker, und bisweilen Dextrine, gleichfalls in wechselnden Mengenverhältnissen vorhanden. Nach MAQUENNE (A. ch. VI, 17, 495), sowie nach STUART und MAIDEN (Chz. 15, R. 9), finden sich z. B. bis 80 Proc. fast reiner Invertzucker im australischen Eucalyptushonig, dessen Echtheit REUTER (A. ph. 227, 873) allerdings bezweifelt. In europäischen Bienenhonigen sind nach LENZ (Chz. 8, 614) im Mittel vieler Analysen 74,13 Proc. enthalten; nach SIEBEN

(Z. 34, 837) waren in 60 Proben durchschnittlich 34,71 Proc. Glykose, 39,24 Proc. Fruktose, und 1,08 Proc. Rohrzucker vorhanden, und zwar ergaben sich in 11 Proben die Mengen von Glykose und Fruktose genau gleich, in 12 Proben überwog die erstere (Maximum 44,71 Proc. gegen 33,92 Proc. Fruktose), und in 37 Proben die letztere (Maximum 46,89 Proc. gegen 22,23 Proc. Glykose). MORPURGO (Chz. 16, R. 264; 17, 952) fand in 78 Proben 22,3 bis 42,5 Proc. Glykose (im Mittel 37,7), 33,5 bis 45 Proc. Fruktose (im Mittel 39,3) und 0 bis 8 Proc. Rohrzucker (im Mittel 1,4 Proc.); VILLARET (Centr. 93 b., 614) giebt als Grenzzahlen vieler Beobachtungen 34 bis 56 Proc. Traubenzucker, 21 bis 37 Proc. Fruktose, und 0 bis 12 Proc. Rohrzucker an. Einige sogen. Nadelholz-Honige enthielten nach AMTHOR (Chz. 11, R. 289) 65,65 bis 71,66 Proc. Invertzucker, 3,07 bis 4,72 Proc. Rohrzucker, und 5,81 bis 6,64 Proc. Dextrine, welche aus concentrirter Lösung durch Alkohol fällbar, und etwa 2,5mal stärker rechtsdrehend als Traubenzucker waren.

Ausser im Honig findet sich Invertzucker auch im sogen. Honigthau, in verschiedenen Manna-Arten, zu 1,2 bis 1,8 Proc. in vielen Blättern, z. B. in denen der Rebe, des Pfirsichbaumes, und des wilden Weines (PETIT, C. r. 1873, 981; GORUP-BESANEZ, B. 4, 906), sowie hauptsächlich in den Früchten der obsttragenden Gewächse; nach BUIGNET (A. ch. III, 61, 233) und FRESENIUS (A. 101, 219) enthalten je 100 Thle. der folgenden Früchte an Invertzucker:

| | BUIGNET | FRESENIUS |
|---|---|---|
| Pfirsiche | 1,07 | 1,57 |
| Aprikosen | 2,74 | 1,80 |
| Pflaumen | — | 2,12 |
| Reineclauden | 4,33 | 3,12 |
| Mirabellen | 3,43 | 3,58 |
| Himbeeren | 5,22 | 4,00 |
| Brombeeren | — | 4,44 |
| Erdbeeren | 5,86 | 5,73 |
| Heidelbeeren | — | 5,78 |
| Johannisbeeren | 6,40 | 6,10 |
| Zwetschen | — | 6,26 |
| Stachelbeeren | — | 7,15 |
| Rothbirnen | 7,16 | 7,45 |
| Aepfel | 5,82 | 8,37 |
| Sauerkirschen | — | 8,77 |

| | Buignet | Fresenius |
|---|---|---|
| Maulbeeren . . . . . . . . . . | — | 9,19 |
| Süsskirschen. . . . . . . . . | 8,25 | 10,79 |
| Trauben (Rheingau) . . . . . . | — | 14,93 |
| Trauben (Fontainebleau) . . . . | 9,42 | — |
| Trauben (Treibhaus). . . . . . | 17,26 | — |
| Ananas . . . . . . . . . . . | 1,98 | — |
| Citronen . . . . . . . . . . . | 1,06 | — |
| Orangen . . . . . . . . . . . | 4,36 | — |

Nach Kulisch (Z. ang. 1894, 150) sind in je 100 g Fruchtfleisch, neben oft erheblichen Mengen Rohrzucker (s. bei diesem) an g Invertzucker vorhanden:

| | |
|---|---|
| Erdbeere Roi d'Yvetot . . . . . . . . . . | 7,16 |
| Grosse braunrothe Knorpelkirsche . . . . . | 11,99 |
| Bettenburger Glaskirsche . . . . . . . . . | 15,38 |
| Weisse holländische Johannisbeere . . . . . | 6,06 |
| Grosse rothe Kirsch-Johannisbeere . . . . | 5,75 |
| Schwarze Johannisbeere . . . . . . . . . . | 9,45 |
| Gartenbrombeere . . . . . . . . . . . | 6,46 |
| Himbeere Hornet . . . . . . . . . . . | 7,60 |
| Heidelbeere . . . . . . . . . . . . . . | 6,28 |
| Stachelbeere Ballon . . . . . . . . . . . | 7,31 |
| Stachelbeere Maurers Säuerling . . . . . . | 7,67 |
| Grosse frühe Aprikose . . . . . . . . . . | 1,79 |
| Amsden Pfirsich. . . . . . . . . . . . . | 2,05 |
| Pfirsich „Schöne von Douc" . . . . . . . . | 2,14 |
| Pflaume Kirke . . . . . . . . . . . . . | 9,42 |
| Grosse grüne Reineclaude . . . . . . . . . | 5,54 |
| Herrenhäuser Mirabelle . . . . . . . . . . | 6,97 |
| Italienische Zwetsche . . . . . . . . . . | 5,88 |
| Römische Schmalzbirne . . . . . . . . . . | 6,85 |
| Rother Astrachanapfel . . . . . . . . . | 6,84 |
| Sommer-Nelkenapfel . . . . . . . . . . | 8,77 |

Es fanden ferner Pabst (Bl. II, 44, 363) in 100 ccm Himbeersaft 7,14 g Invertzucker (zu $^2/_3$ aus Fruktose bestehend), Keim (F. 30, 401) in 100 ccm Kirsch- bezw. Johannisbeersaft 10,26 bis 12,50 bezw. 5,3 g Invertzucker, Kremla (Chz. 17, R. 330) in 100 ccm der nämlichen Säfte 9,5 bis 15,7 und 4,6 bis 8,2 g, und Kulisch (Z. ang. 1892, 560) in 100 ccm Pfirsich-, Mirabellen-, Reineclauden-, und Zwetschensaft 1,96, 6,53, 3,02 und 7,40 g Invert-

zucker, — neben oft bedeutenden Mengen Rohrzucker. Der Most von 23 Aepfelsorten enthielt nach KULISCH (a. a. O.) in 100 ccm 6,47 bis 11,02 g Invertzucker (neben 0,75 bis 6,27 g Rohrzucker), und der Birnen- und Aepfelwein führt 9 bis 15 Proc. und mehr Invertzucker, wobei der Fruktosegehalt meist vorwiegt (BEHREND, Centr. 93, 327; WEIGERT, Centr. 93, 328). Je nach Sorte, Reifezustand und Witterung, nach geographischer Lage des Bodens, sowie nach dem Zeitpunkte der Analyse, unterliegen alle diese Zahlen natürlich grossen Veränderungen, auf welche z. Th. bei Besprechung der Entstehung der Zuckerarten in der Pflanze noch weiter zurückzukommen sein wird.

Invertzucker, der aus gleichen oder fast genau gleichen Mengen d-Glykose und d-Fruktose besteht, findet sich, wie leicht erklärlich, hauptsächlich da vor, wo seine Bildung auf Inversion des Rohrzuckers zurückzuführen ist, z. B. in den Bananen, welche ursprünglich nur Rohrzucker enthalten, neben diesem aber bedeutende Mengen eines kräftigen Invertines (RICCIARDI, A. ch. 1883, 286; NIEDERSTAEDT, Chz. 15, R. 218; MIERAU, Chz. 17, 1021). Der reducirende Zucker der Rüben ist nach CLAASSEN (D. Z. 17, 1372), der des Sorghums nach STEWART (J. fabr. 25, 15) und RIFFARD (S. ind. 40, 509) ursprünglich ebenfalls wirklicher Invertzucker; dasselbe gilt, nach MEISSL (Z. 29, 1040) und HERZFELD (Z. 35, 967) für den, zu 1 bis 10 Proc. und mehr, in vielen Colonialzuckern und Syrupen vorkommenden reducirenden Zucker, dessen Entstehung und Umwandlungen bei Besprechung des Rohrzuckers näher erörtert werden sollen.

Invertzucker, der annähernd gleich viel Traubenzucker und Fruktose enthält, findet sich auch in vielen Sorten Rosinen (BORNTRAEGER, Z. ang. 1892, 361), bis zu 20 Proc. in den getrockneten Rosenblättern (FILHOL, J. ph. 44, 134), ferner zuweilen in Weizen, Gerste und Malz, daher auch in der Bierwürze (O'SULLIVAN, Chz. 9, 1806; AMTHOR, Chz. 15, 1670; DÜLL, Chz. 17, 68; JALOWETZ, Chz. 18, 39). Von sehr wechselnder Zusammensetzung ist der reducirende Zucker des Weines; KAYSER (Centr. 87, 262) fand z. B. in 100 ccm 1,12 bis 19,5 g vor, wobei das Verhältniss von Glykose und Fruktose bald 1:1 war, bald zwischen 1:1,2 bis 1:3,1 schwankte. Im frischen Moste reifer Trauben ist nach BARTH (Chz. 18, R. 227) ebensoviel, in jenem aus überreifen Trauben sogar mehr Fruktose als Traubenzucker enthalten; KÖNIG und KARSCH (F. 34, 11) ermittelten im frischen Moste ein Verhältniss von Glykose zu Fruktose wie 100 zu 75 bis 84,

nach kurzer Vergährung begann jedoch die Menge der letzteren schon zuzunehmen, und betrug schliesslich oft sechsmal mehr als jene der Glykose.

Darstellung. Zur Darstellung des Invertzuckers benutzt man ausschliesslich Rohrzucker, und erst bei Beschreibung dieser Zuckerart wird es möglich sein, Methoden und Verlauf der Inversion, sowie namentlich deren quantitative Gesetze, eingehend zu besprechen, während an dieser Stelle nur einige wichtigere Punkte, sowie die Bereitung gewisser Invertzuckerlösungen zu analytischen Zwecken kurz erörtert werden sollen.

Dass man selbst concentrirte Rohrzuckerlösungen mittelst minimaler Mengen von anorganischen, und auch von kräftigen organischen Säuren, sehr vollständig invertiren könne, wozu z. B. 0,001 Proc. Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure genügen, und bei Siedehitze mit Sicherheit 0,01 Proc., angeblich aber sogar noch 0,00001 Proc. Wein-, Oxal- oder Citronensäure hinreichen sollen, war bereits 1856 Dubrunfaut, und ebenso Bouchardat und Maumené bekannt, welcher Letztere sich noch 1869 die Herstellung eines „künstlichen Honigs“ auf diesem Wege patentiren liess (J. fabr. 31, 46; 32, 39). Klein und Fréchon (C. r. 104, 511) bestätigten zwar die Möglichkeit völliger Inversion mit 0,001 Proc. Weinsäure, Gubbe (Z. 34, 1345) die mit Oxalsäure, und Fleury (C. r. 81, 823), sowie nach ihm Eckleben (Z. 40, 817) gewannen concentrirte Invertzuckersyrupe durch Eintragen von Rohrzucker in sehr verdünnte heisse Salzsäure (z. B. $^1/_{20}$ Normalsäure), es blieb aber Wohl und Kollrepp (Ö. 20, 750) vorbehalten, ein auf diese Beobachtungen begründetes Verfahren neuerdings auszuarbeiten, und auch industriell anzuwenden. Wie diese Forscher nachwiesen, werden selbst 80procentige Lösungen von reinem, d. h. aschenfreiem Rohrzucker, durch 0,01 bis 0,02 Proc. des Zuckers an Salzsäure, durch 0,02 bis 0,03 Proc. Salpetersäure und Bromwasserstoff, 0,03 bis 0,05 Proc. Schwefelsäure, 0,05 bis 0,20 Proc. Flusssäure, 0,15 bis 0,25 Proc. Phosphorsäure, und 0,20 bis 0,40 Proc. schweflige Säure, bei 80 bis 95° C. binnen 30 bis 60 Minuten vollständig und fast ohne weitere Zersetzung des einmal gebildeten Invertzuckers invertirt, ja bei 110° C. lassen sich noch 100 Thle. Zucker mittelst 0,01 Proc. Salzsäure und 8 Proc. Wasser binnen 60 Minuten in eine zu mehr als 75 Proc. aus Invertzucker bestehende Paste überführen; bei aschenhaltigen Zuckern muss man jedoch die Säuremengen vergrössern, und behufs praktischer Anwendung haben Wohl und Kollrepp (a. a. O.)

eine Tabelle ausgearbeitet, welche für Zuckerlösungen von 40 bis 80 Proc., Temperaturen von 40 bis 110°, und Säuremengen von 0.0025 bis 0,30 Proc., die genaue Zeitdauer der Inversion zu ersehen gestatten. Wie WOHL ausführt (B. 23, 2084), ist die Inversion concentrirter Zuckerlösungen desto vollständiger, und von Producten secundärer Zersetzungen desto freier, je kleiner die angewandte Säuremenge ist, und es giebt für jede Säure eine geringe, aber ganz bestimmte Concentration, in der sie noch 80procentige Zuckerlösung fast völlig und glatt invertirt; schmilzt man z. B. 80 Thle. Rohrzucker, 20 Thle. Wasser, und 0,004 Thle. wasserfreie Salzsäure (d. i. 0,005 Proc. des Zuckers), am siedenden Wasserbade eine Stunde zusammen, so erhält man einen dicken, reinen, völlig farblosen Invertzuckersyrup, der keinerlei Nebenproducte aufweist. Rührt man 10 g dieses Syrups mit 50 ccm absoluten Alkohols an, dampft am Wasserbade ein, trocknet eine Stunde im vorgeheizten Trockenschranke bei 90 bis 100°, rührt um, wiederholt dieselbe Behandlung nochmals unter Anwendung von 25 ccm Alkohol, und lässt schliesslich die noch warme Masse über Schwefelsäure in der Luftleere stehen, so gelingt es, den Invertzucker vollständig zu entwässern, und ihn in Gestalt einer schneeweissen, harten, festen Paste zu gewinnen (ZULKOWSKI und PODA, Z. B. 28, 632).

Viel sicherer als das Verfahren von WOHL und KOLLREPP, und namentlich im Grossbetriebe für alle weissen Consumzucker des Handels ohne weitere Vorproben anwendbar, ist nach HERZFELD folgende Vorschrift: Man löst 125 g Weinsäure in 25 Litern Wasser, trägt allmählich 100 kg weissen Krystallzucker ein, wobei langsam derartig erwärmt wird, dass die Temperatur binnen einer Stunde bis 103° steigt, und filtrirt den Syrup heiss. Derselbe ist ungefärbt, auch ohne Neutralisation consumfähig, und sehr wohlschmeckend, muss aber, falls er längere Zeit als klare Flüssigkeit aufbewahrt werden soll, mit 10 bis 20 Proc. Stärkesyrup versetzt werden; dass aus diesem Grunde fast alle käuflichen Syrupe dieser Art Stärkesyrup enthalten, ist namentlich bei der Analyse derselben zu beachten, die sonst leicht zu ganz unrichtigen Zahlen führt.

Etwa 50procentige wasserklare Invertzuckerlösung lässt sich nach BURKHARD (N. Z. 14, 176) darstellen, indem man 480 g Rohrzucker nebst 100 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,25 zu 1000 ccm löst, die Flüssigkeit in ein 50° C. warmes Wasserbad einsetzt und bis auf 68° erwärmt, sofort in Eiswasser abkühlt,

und auf das Genaueste mit Baryumcarbonat neutralisirt (da schon der geringste Ueberschuss Färbung und Zersetzung veranlasst); selbstverständlich lässt sich diese Vorschrift auch in grösserem Maassstabe anwenden. — Ungefähr 30 proc. Rohrzuckerlösungen kann man nach FOLLENIUS (N. Z. 16, 201) durch Zerstäuben mit Kohlensäure unter vier Atmosphären Druck bei Siedehitze invertiren, und nach TUMMELEY (Z. 39, 745) durch halbstündiges Erhitzen mit 0,5- bis 1 procentiger schwefliger Säure, in geschlossenen Gefässen, auf 100°; Lösungen von 16 Proc. Rohrzucker zeigen sich aber, selbst bei Anwendung 0,5 procentiger Säure, schon binnen 15 Minuten völlig invertirt. Bei Concentration von 15 bis 25 Proc. sind übrigens auch die stärkeren Mineralsäuren mit gutem Erfolge anwendbar, wenn man deren Menge möglichst gering wählt, bei thunlichst niedriger Temperatur arbeitet, jedes unnöthige Erwärmen der sauren Lösungen vermeidet, sorgfältig neutralisirt, und nur im Vacuum eindickt (HERZFELD, Z. 37, 894); für die industrielle Darstellung des Invertzuckers ist es, um diesen Bedingungen genügen zu können, sehr wichtig, den Zeitpunkt der eingetretenen vollständigen Inversion rasch und genau zu erkennen, und um dies zu ermöglichen, hat HERZFELD (Z. 37, 907) eine Tabelle der maximalen Linksdrehungen verfasst, die für Volumprocente Rohrzucker und nur bei 20° C. gilt, und welcher folgende Werthe entlehnt sind (unter *A* stehen die Volumprocente Rohrzucker, unter *B* die entsprechenden Mengen Invertzucker, unter *C* die Linksdrehungen in SOLEIL-SCHEIBLER'schen Graden, unter *D* dieselben in Kreisgraden, und unter *E* die specifischen Drehungen $\alpha_D^{\circ}$):

| *A* | *B* | *C* | *D* | *E* |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 10,53 | 12,2 | 4,22 | 20,04 |
| 11 | 11,58 | 13,5 | 4,65 | 20,08 |
| 12 | 12,64 | 14,7 | 5,08 | 20,11 |
| 13 | 13,68 | 16,0 | 5,52 | 20,15 |
| 14 | 14,74 | 17,2 | 5,95 | 20,19 |
| 15 | 15,79 | 18,5 | 6,39 | 20,23 |
| 16 | 16,84 | 19,9 | 6,83 | 20,27 |
| 17 | 17,90 | 21,0 | 7,27 | 20,30 |
| 18 | 18,95 | 22,4 | 7,71 | 20,34 |
| 19 | 20,00 | 23,6 | 8,15 | 20,38 |
| 20 | 21,05 | 24,9 | 8,60 | 20,42 |
| 21 | 22,10 | 26,2 | 9,04 | 20,46 |
| 22 | 23,16 | 27,5 | 9,49 | 20,49 |
| 23 | 24,21 | 28,8 | 9,94 | 20,53 |
| 24 | 25,26 | 30,1 | 10,39 | 20,57 |
| 25 | 26,32 | 31,4 | 10,85 | 20,61 |

Mit 5 Proc. Ameisen- oder Essigsäure 30 Minuten in geschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt, geht völlig aschenfreier Rohrzucker ebenfalls in Invertzucker über, dessen hohe Reinheit sich daran erkennen lässt, dass die, aus seiner Drehung berechnete Rotation der Fruktose, genau mit der an dieser krystallisirten Zuckerart direct beobachteten übereinstimmt (JUNGFLEISCH und GRIMBERT, C. r. 108, 144; S. ind. 35, 13); setzt man dieser Invertzuckerlösung aber nachträglich noch Salzsäure zu, oder invertirt man mit 5 Proc. Oxalsäure, Schwefelsäure, oder Salzsäure bei 68°, ja mit letzterer selbst in der Kälte, so berechnen sich für die Drehung der Fruktose schon geringere, unter Umständen um mehrere Einheiten zu kleine Werthe, welche auf begonnene secundäre Zersetzungen des Invertzuckers hindeuten (JUNGFLEISCH und GRIMBERT, S. ind. 34, 271; Z. 38, 896).

Nach BESEMFELDER (D. Z. 19, 1282) lassen sich concentrirte Invertzuckersyrupe auch vortheilhaft mittelst schwefelsauren Eisens oder schwefelsaurer Thonerde darstellen; reine Zuckerlösungen von 70 Proc. erwärmt man mit 1,5 Proc., unreine mit 2 bis 3 Proc. dieser Salze drei Stunden auf 85°, und neutralisirt dann mit concentrirten Lösungen von Baryum- oder Strontiumaluminat, wobei sich die Sulfate dieser Erdalkalien, nebst Eisen- oder Thonerde-Oxydhydrat, abscheiden.

Die Möglichkeit, Rohrzucker durch längere Einwirkung siedenden Wassers zu invertiren, lässt sich gleichfalls zur Darstellung von Invertzucker verwerthen. Erhält man z. B. 1 Thl. Zucker mit 5 Thln. Wasser 30 Stunden am Wasserbade bei 98 bis 99° C., oder 16 Stunden am Salzbade bei 106°, so geht er vollständig in reinen Invertzucker über (MAUMENÉ, J. fabr. 31, 46); desgleichen erzielt man durch sechsstündiges Erhitzen neutraler, bis 85 procentiger Zuckerlösung in dicht verschlossenen Gefässen auf 120 bis 125°, helle, völlig neutrale Invertzuckersyrupe, und in Gegenwart geringer Mengen anorganischer Salze oder minimaler Spuren Säure (z. B. 0,01 Proc. Essigsäure) gelingt diese Reaction auch schon bei niedrigerer Temperatur, und verläuft erheblich rascher (ECKLEBEN, Z. 40, 817).

Um verdünnte Invertzuckerlösung zu analytischen Zwecken darzustellen, löst man nach NICOL (F. 14, 177) 1,25 g Rohrzucker in 200 g Wasser, setzt 10 Tropfen Salzsäure vom spec. Gewichte 1,11 zu, erhitzt 30 Minuten auf 100°, neutralisirt mit Soda, und füllt zu 250 ccm auf; BISCHOP empfiehlt (Bl. Ass. 5, 647; Z. 38, 1054), 8 g Zucker in 100 ccm Wasser zu lösen, und

mit 0,5 ccm rauchender Salzsäure 10 Minuten am Wasserbade auf 95 bis 100° zu erwärmen; OMEIS räth (Centr. 89 b., 587) 50 ccm 25procentiger Zuckerlösung (5 bis 6 Tropfen rauchender Salzsäure enthaltend) 5 bis 7 Minuten in ein siedendes Wasserbad zu tauchen und etwa 2 Minuten bei 95° C. zu erhalten. Die beste Vorschrift ist aber jedenfalls die von SOXHLET (J. pr. II, 21, 228) gegebene, von MEISSL (Z. 29, 1034) und PREUSS (Z. 38, 722) bewährt gefundene: man löst 9,5 g Rohrzucker in 700 g heissen Wasser, erhitzt mit 100 ccm $^1/_5$-Normalsalzsäure 30 Minuten im Wasserbade auf 100°, kühlt rasch auf 20° ab, neutralisirt genau mit titrirter Natronlauge oder Natriumbicarbonat-Lösung, und füllt auf 1000 oder 2000 ccm auf, wodurch man eine genau ein- oder halbprocentige Lösung erhält. — Sehr zweckmässig ist auch das schon weiter oben erwähnte Verfahren BORNTRAEGER's (Z. ang. 1892, 334; 1893, 600; 1894, 351).

Behufs optischer Untersuchung stellte zuerst CLERGET (A. ch. III, 26, 175) eine Lösung dar, indem er 16,35 g Rohrzucker mit Wasser zu 100 ccm brachte, 50 ccm davon nebst 5 ccm rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1,188 (d. i. 38 Proc.) im kochenden Wasserbade bis auf 68° erhitzte, und die Flüssigkeit sofort wieder abkühlte. Nach HERZFELD (Z. 38, 699) und DAMMÜLLER (Z. 38, 742) verfährt man hierbei, um sicher vollständige Inversion zu erzielen, die Zersetzung von Invertzucker aber zu vermeiden, am besten wie folgt: man löst 13,024 g Rohrzucker mit 75 ccm Wasser, fügt 5 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,188 (also von 38 Proc., 2,26 g HCl enthaltend) hinzu, bringt den Kolben in die Mitte eines Wasserbades, das in allen seinen Theilen constant die Temperatur von 72 bis 73° C. zeigt, wärmt ihn durch entsprechend tiefes Eintauchen und stetes gleichmässiges Umschütteln binnen zwei bis drei Minuten auf 69° an und erhält ihn genau hierbei noch fünf Minuten, kühlt sofort ab, und füllt auf 100 ccm auf. Bei peinlicher Befolgung dieser Vorschrift erhält man stets gleichmässige und sichere Resultate, während jede, selbst anscheinend geringe Abweichung bewirken kann, dass entweder Rohrzucker unzersetzt bleibt, oder dass Invertzucker wieder zerstört wird; insbesondere ist aus diesen Gründen, sowie wegen der starken Abhängigkeit der Drehung von der Menge der anwesenden Säure (siehe unten), weder verdünntere Salzsäure (z. B. solche von 20 Proc.), noch an Stelle derselben Oxalsäure anwendbar, und auch die angegebenen Temperaturgrenzen dürfen durchaus nicht unter- oder überschritten werden (HERZFELD, Z. 40, 194; HERZ-

FELD und KRONE, Z. 41, 689). — Eingehender wird auf die hier angedeuteten Verhältnisse, sowie auf wichtige, dieselbe betreffende Arbeiten, u. A. jene HAMMERSCHMIDT's, bei Besprechung des Rohrzuckers zurückzukommen sein.

**2. Zusammensetzung.**

Während nach DUBRUNFAUT der Invertzucker ausschliesslich ein Gemenge gleicher Theile Glykose und Fruktose ist, wie dies auch von allen anderen Chemikern, die sich später mit dieser Zuckerart beschäftigten, bestätigt gefunden wurde, sollte derselbe nach MAUMENÉ noch eine dritte Zuckergattung, die Inaktose, enthalten, und zwar in zwei Modificationen, deren erste Kupferlösung reducirt, die zweite aber nicht. Die Isolirung der Inaktose ist MAUMENÉ nicht gelungen, vielmehr folgert er deren Existenz nur aus gewissen Erscheinungen, die sich am Invertzucker zeigen, und die seiner Ansicht nach eine andere Erklärung ausschliessen; zu diesen gehört hauptsächlich die Thatsache, dass sich beim Krystallisiren einer mit Chlornatrium versetzten Invertzuckerlösung, die aus 500 g Rohrzucker dargestellt war, nur 155 g des Doppelsalzes von Glykose und Chlornatrium ausschieden, während der Theorie nach, bei absolut vollständiger Krystallisation, die vierfache Menge hätte gewonnen werden sollen. Kühlt man ferner, nach MAUMENÉ, eine vollständig invertirte Rohrzuckerlösung durch Eis auf 0° ab, giesst langsam die zur Verbindung mit den Zuckerarten nöthige Menge Kalkmilch zu, und filtrirt in einem Eistrichter mittelst der BUNSEN'schen Pumpe ab, so erhält man eine Lösung und einen Niederschlag, deren Eigenschaften mit den von DUBRUNFAUT angegebenen durchaus nicht übereinstimmen. Die Lösung, welche nach DUBRUNFAUT Calciumglykosat enthalten soll, ist rechtsdrehend, giebt aber nach dem Sättigen mit Kohlensäure eine optisch neutrale Flüssigkeit, welche im durchfallenden Lichte gelbbraun, im auffallenden blauschwarz ist, Kupferlösung nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen mit Wasser, Alkalien, oder Säuren reducirt, und beim Eindampfen einen gummösen, alkalisch reagirenden Rückstand hinterlässt, der linksdrehend ist, und FEHLING'sche Lösung entfärbt; der ausgefällte kohlensaure Kalk ist anfangs weiss, wird aber rasch graublau, und zuletzt intensiv blau. Der Niederschlag, nach DUBRUNFAUT Calciumfruktosat, ist in kaltem Wasser löslich, und liefert, mit Kohlensäure zerlegt, weissen kohlensauren Kalk, und eine farblose, nicht süsse Lösung, die optisch inactiv ist, durch Silbernitrat und Bleiessig

gefällt wird, Kupferlösung auch beim Kochen mit Salzsäure nur schwach reducirt, und beim Eindampfen einen rechtsdrehenden, reducirenden, stark alkalisch reagirenden Syrup ergiebt.

Neuerdings (C. r. 100, 1505; 101, 695; Z. fabr. 27, 29; 30, 8 und 13) hat MAUMENÉ seine Ansichten dahin ausgesprochen, dass bei der Inversion des Rohrzuckers folgende Zuckerarten, alle von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ entstehen sollen: 1. Traubenzucker; 2. Fruktose; 3. ein Zucker ohne Drehungsvermögen, „Inaktose“, welcher nicht gährungsfähig aber reducirend ist; 4. eine Modification dieser Inaktose, welche nach längerer Behandlung mit verdünnten Säuren in Gährung überzugehen vermag, jedoch nicht oder kaum reducirend wirkt. Vom gesammten Invertzucker soll der Traubenzucker $^2/_{14}$, die Fruktose $^5/_{14}$, und die Inaktose (in beiden Formen) $^7/_{14}$ betragen, und den drei letzten Zuckern wird die Fähigkeit zugeschrieben, sich allmählich in Traubenzucker zu verwandeln, wobei krystallisirende, rechtsdrehende Zwischenproducte ($\alpha_D = + 32$ bis $34^0$) entstehen sollen.

Abgesehen von einigen unzureichenden, und selbst näherer Aufklärung bedürftigen Angaben von BOCK (Ö. 19, 194) und ROTONDI (Centr. 88, 236), — die alleinige Entstehung von Glykose bei der Inversion des Rohrzuckers, und den vermeintlichen Uebergang von Glykose in Fruktose betreffend —, haben MAUMENÉ's merkwürdige Resultate bisher von keiner Seite die geringste Bestätigung erhalten; namentlich ist Niemand im Stande gewesen, die nicht reducirende und theilweise sogar gährungsunfähige Inaktose aufzufinden, deren blosse Existenz schon zu der zweifellos vollkommenen Vergährbarkeit des Rohrzuckers in unlöslichem Widerspruche steht; auch z. B. in allmählich ganz von selbst bis zu etwa einem Drittel invertirtem Colonialzucker, der die günstigste Gelegenheit zu ihrer Entstehung böte, ist vergeblich nach ihr gesucht worden (LIPPMANN, B. 25, 3217). Es lässt sich daher kaum bezweifeln, dass die Schlüsse, die MAUMENÉ aus seinen höchst umfangreichen Versuchsreihen gezogen hat, zu einem grossen Theile unrichtig sind, und dass er in vielen Fällen offenbar Zersetzungsproducte des Invertzuckers, nicht diesen selbst, in Händen gehabt haben muss. Besonders bestätigend ist in dieser Hinsicht u. A. die graublaue und zuletzt blaue Färbung der Kalksalze, denn LIPPMANN beobachtete diese höchst auffällige Erscheinung bei der Entzuckerung stark invertirter Melassen mittelst eines Kalkverfahrens (B. 26,

3059), und WINTER (Z. 37, 796) in ähnlicher Weise bei der langsamen Selbstzersetzung des Bleifruktosates; vielleicht sind hier analoge Vorgänge anzunehmen, wie bei der Zersetzung der Acetonoxalsäure $C_5H_4O_3$, oder $CH_3.CO.CH_3.CO.COOH$, welche nach CLAISEN (B. 24, 128) zu tiefblauvioletten Producten, vermuthlich Chinonderivaten, führt.

Jedenfalls liegt heute kein ausreichender Grund dafür vor, andere ursprüngliche Bestandtheile des Invertzuckers anzunehmen, als Traubenzucker und Fruktose, um so mehr als auch MAUMENÉ (C. r. 89, 1139) selbst zugiebt, dass man bisweilen, bei genauer Befolgung von DUBRUNFAUT's Vorschriften (namentlich betreffs der Temperatur), diese Zuckerarten aus dem Invertzucker darstellen könne; dass sie aber dann keine constante Drehung besitzen, und dass insbesondere die Rotation des Traubenzuckers schon unterhalb 100° C. verschwinden soll, haben andere Beobachter allerdings auch nicht bestätigt gefunden.

Für die Richtigkeit der DUBRUNFAUT'schen Auffassung spricht die Thatsache, dass man durch Auflösen gleicher Theile Traubenzucker und Fruktose in Wasser eine Lösung erhält, welche mit einer gewöhnlichen Invertzuckerlösung in allen Beziehungen vollkommen übereinstimmt (LIPPMANN, B. 14, 1511; Z. 31, 669). Dies haben, unter Benutzung reinster krystallisirter Zucker, HÖNIG und JESSER (M. 9, 576, Z. 38, 1027), JUNGFLEISCH und GRIMBERT (Chz. 13, 782), OST (B. 23, 3008 und 24, 1626), und WOHL (B. 23, 2090), sowohl für das Drehungs-, als auch für das Reductionsvermögen bestätigt gefunden, während das abweichende Resultat WINTER's (Z. 37, 796) nur neuerdings bezeugt, dass das, von ihm anfänglich als Fruktose angesehene krystallisirte Product, keine solche gewesen sein kann. Auch geht aus den kryoskopischen Untersuchungen von RAOULT (C. r. 94, 1507) und von BROWN und MORRIS (N. 57, 196) hervor, dass das Molecül $C_{12}H_{22}O_{11}$ des Rohrzuckers, bei der Inversion durch Säuren oder Invertin wirklich in zwei Molecüle $C_6H_{12}O_6$ zerfällt; desgleichen erhielt MAQUENNE (C. r. 112, 799) bei seiner Osazon-Methode aus invertirtem Rohrzucker genau jene Menge Osazon, die sich für ein Gemisch gleicher Theile d-Glykose und d-Fruktose berechnet.

### 3. Physikalische Eigenschaften.

Der reine Invertzucker bildet einen farblosen Syrup, der nach BOUCHARDAT (J. ph. II. 21, 625) süsser, nach HERZFELD (Z. 37,

895) zwar nicht süsser aber specifisch angenehmer als Rohrzucker schmeckt, und sich im Dunkeln beliebig lange ohne Veränderung aufbewahren lässt, dem Lichte ausgesetzt jedoch, dem Grade der Bestrahlung entsprechend, Glykose in krystallisirter Form abscheidet (SCHEIBLER, D. 169, 379), zuweilen auch völlig zu einer festen, homogenen, weissen Krystallmasse erstarrt, die sich bei 50° C. etwas, bei 60,5° C. völlig verflüssigt, dann aber nicht wieder feste Form anzunehmen vermag (WIECHMANN, Chz. 16. R. 227).

Der Invertzucker, dessen Formel $C_6H_{12}O_6$, und dessen Moleculargrösse 2 $C_6H_{12}O_6$ ist (RAOULT, C. r. 94, 1517; BROWN und MORRIS, N. 57, 196) löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schwerer in kaltem Alkohol, und gar nicht in Aether. Das specifische Gewicht der wässerigen Lösungen bestimmten CHANCEL (C. r. 74, 379), sowie BURKHARD (N. Z. 14, 176) bei 0°, HERZFELD (Z. 37, 912) bei 17,5° gegen Wasser von 4°; ihren Tabellen sind folgende Zahlen entlehnt:

| Proc. Invertzucker: | Specifisches Gewicht nach CHANCEL | BURKHARD | HERZFELD |
|---|---|---|---|
| 0 | 1,0000 | — | — |
| 1 | 1,0041 | — | — |
| 2 | 1,0082 | — | — |
| 3 | 1,0123 | — | — |
| 4 | 1,0164 | — | — |
| 5 | 1,0206 | 1,0210 | — |
| 6 | 1,0248 | — | — |
| 7 | 1,0290 | — | — |
| 8 | 1,0332 | — | — |
| 9 | 1,0374 | — | — |
| 10 | 1,0417 | 1,0425 | 1,03901 |
| 10.5 | — | — | 1,04109 |
| 11 | 1,0460 | — | 1,04316 |
| 11,5 | — | — | 1,04527 |
| 12 | 1,0503 | — | 1,04737 |
| 12,5 | — | — | 1,04949 |
| 13 | 1,0546 | — | 1,05160 |
| 13,5 | — | — | 1,05374 |
| 14 | 1,0590 | — | 1,05588 |
| 14.5 | — | — | 1,05802 |
| 15 | 1,0634 | 1,0640 | 1,06018 |
| 15.5 | — | — | 1,06235 |
| 16 | 1,0678 | — | 1,06453 |
| 16,5 | — | — | 1,06671 |
| 17 | 1,0722 | — | 1,06889 |
| 17,21 | — | 1,0738 | — |

| Proc. Invertzucker: | Specifisches Gewicht nach CHANCEL | BURKHARD | HERZFELD |
|---|---|---|---|
| 17,5 | — | — | 1,07109 |
| 18 | 1,0766 | — | 1,07330 |
| 18,5 | — | — | 1,07551 |
| 19 | 1,0811 | — | 1,07772 |
| 19,5 | — | — | 1,07995 |
| 20 | 1,0856 | 1,0860 | 1,08218 |
| 20,5 | — | — | 1,08441 |
| 21 | 1,0911 | — | 1,08665 |
| 21,5 | — | — | 1,08889 |
| 22 | 1,0947 | — | 1,09114 |
| 22,5 | — | — | 1,09339 |
| 23 | 1,0993 | — | 1,09566 |
| 23,5 | — | — | 1,09792 |
| 24 | 1,1039 | — | 1,10019 |
| 24,5 | — | — | 1,10246 |
| 25 | 1,1086 | 1,1080 | 1,10474 |
| 25,5 | — | — | 1,10702 |
| 26 | — | — | 1,10930 |
| 26,5 | — | — | 1,11158 |
| 27 | — | — | 1,11433 |
| 27,5 | — | — | 1,11616 |
| 30 | — | 1,1300 | — |
| 35 | — | 1,1520 | — |
| 40 | — | 1,1710 | — |
| 45 | — | 1,1965 | — |
| 50 | — | 1,2190 | — |
| 50,5 | — | 1,2212 | — |

Als allgemeine Gleichung hat man nach HERZFELD, innerhalb der von ihm eingehaltenen Grenzen:

$$d = 1 + 0{,}0036299\,p + 0{,}000030187\,p^2 - 0{,}00000031208\,p^3.$$

Die von HERZFELD und CHANCEL beobachteten specifischen Gewichte sind grösser als die von gleichprocentigen Rohrzuckerlösungen, — eine Erscheinung, die schon 1859 GERLACH sowie TISSIER auffiel; bei den von BURKHARD untersuchten höheren Concentrationen ist dies aber nicht der Fall. Nach HERZFELD's Ansicht dürften die von CHANCEL angegebenen Werthe genauer sein, als die von ihm selbst, mit Hülfe eines vermuthlich nicht ganz ebenso reinen Materiales aufgestellten.

Optisches Verhalten. Als specifisches Drehungsvermögen des Invertzuckers in wässeriger Lösung fand DUBRUNFAUT (C. r. 42, 901) bei 14° $\alpha_j = -26{,}65°$, ALLEN (N. 42, 177) bei 15° $\alpha_j = -25{,}60°$, O'SULLIVAN an einem mittelst Invertin dargestellten Präparate, bei $c = 3{,}85$ und $t = 15{,}5°$, $\alpha_j = -24{,}50°$,

ferner KANONNIKOFF (Centr. 91 b., 851) bei 20° $\alpha_D = -20{,}57°$, HORSIN-DÉON (Z. fabr. 20, 37) bei 15° $\alpha_D = -21{,}52°$, TUCHSCHMID (J. pr. II, 2, 235; Z. 20, 649) für $c = 17{,}21$ und $t = 0°$ $\alpha_D = -27{,}90°$, und BURKHARD (N. Z. 14, 176) für $c = 17{,}21$ und $t = 0°$ $\alpha_D = -27{,}62°$. Diese Zahlen sind jedoch, auch abgesehen von der Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien, nicht unter einander vergleichbar, weil das Drehungsvermögen, wie schon DUBRUNFAUT wahrnahm, sowohl von der Concentration als auch von der Temperatur in hohem Grade abhängig ist. Mit steigender Temperatur beobachtete DUBRUNFAUT eine rasche Abnahme, so dass bei 52° C. $\alpha_j$ nur mehr $-13{,}33°$ betrug; LIPPMANN (B. 13, 1823; Ö. 9, 222) fand für $c = 17{,}21$ (entsprechend 16,38 g Rohrzucker):

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| bei ° C.: | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| $\alpha_D =$ | $-27{,}9$ | $-24{,}5$ | $-21{,}4$ | $-18{,}0$ | $-15{,}2$ |
| bei ° C.: | 50 | 60 | 70 | 80 | |
| $\alpha_D =$ | $-12{,}0$ | $-8{,}5$ | $-5{,}8$ | $-2{,}0$, | |

und diese Zahlen stimmen fast vollkommen mit denjenigen überein, die sich mittelst der, von TUCHSCHMID aus seinen Versuchen abgeleiteten Formel $\alpha_D^t = -(27{,}9 - 0{,}32\,t)$ berechnen, der gemäss für $c = 17{,}21$ je 1° C. die Drehung um 0,22° vermindert. Da die Abnahme der Rotation bei steigender Temperatur eine stetige ist, so lässt sich voraussehen, dass bei Erreichung eines gewissen Wärmepunktes die Drehung völlig verschwinden muss; nach RICKETTS ist dies bei 91,7°, nach DUBRUNFAUT bei 90°, nach LANDOLT, REICHARDT und BITTMANN (Z. 32, 776), und CASAMAJOR (N. 44, 219) bei 88°, nach LIPPMANN bei 87,8°, nach WOLF (Ö. 15, 331) bei 87,6°, und nach TUCHSCHMID bei 87,3° der Fall. Bei noch weiterer Erwärmung soll Rechtsdrehung eintreten, deren Betrag jedoch nicht festgestellt ist. Vermuthlich entstehen hierbei rechtsdrehende Entwässerungsproducte, wie dies in erhöhtem Maasse in concentrirten Lösungen der Fall ist (DEGENER, Z. 36, 345): durch sehr starkes Einkochen reinen Invertzuckers am Wasserbade und an offener Luft, aber auch durch Concentriren im Vacuum bei 120 bis 130°, erhält man nämlich Syrupe von erheblicher Rechtsdrehung, welche beim Verdünnen abnimmt und in Linksdrehung übergeht, von eigenthümlichen Multirotations-Erscheinungen begleitet ist (das Drehungsvermögen zeigt sich nämlich nach dem Aufkochen um fast die Hälfte grösser), und durch Bleiessigzusatz bedeutend erhöht wird. Durch längeres

Kochen solcher Syrupe mit Wasser, oder durch wochenlanges Stehen, werden sie nicht, oder nur wenig verändert, dagegen lässt sich durch Behandlung mit verdünnten Säuren in der Kälte das ursprüngliche Drehungsvermögen meistens vollständig wieder herstellen (HERZFELD, Z. 37, 911).

In wissenschaftlich genauer Weise wurde der Einfluss von Temperatur und Concentration auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers zuerst von GUBBE untersucht (Z. 34, 1345). Der Einfluss der Temperatur wurde vom Wassergehalte der Lösung unabhängig befunden, so dass die specifische Drehung des wasserfreien Invertzuckers beträgt: zwischen $t = 0$ bis 30°:

$$\alpha_D^t = -23{,}305 + 0{,}30406\,(t - 20) + 0{,}001654\,(t - 20)^2,$$

und zwischen $t = 20$ bis 100°:

$$\alpha_D^t = -23{,}305 + 0{,}32464\,(t - 20) + 0{,}0002105\,(t - 20)^2.$$

Der Einfluss der Concentration wurde zunächst an Lösungen ermittelt, die auf je 100 Thle. Invertzucker etwa 1 Thl. freie Oxalsäure enthielten, wobei die Fehler infolge der secundären, mit steigender Concentration merklich wachsenden Zersetzungen, durch besondere Versuchsreihen bestimmt waren, und daher corrigirt werden konnten; für den Wassergehalt $q = 32$ bis 91 fand sich hierbei:

$$\alpha_D^{20} = -23{,}305 + 0{,}01648\,q + 0{,}000221\,q^2.$$

Weitere Versuchsreihen mit reiner Invertzuckerlösung ergaben:

$$\alpha_D^{20} = -23{,}305 + 0{,}01612\,q + 0{,}00022391\,q^2,$$

sowie für die Concentrationen $c = 0$ bis 35

$$\alpha_D^{20} = -(19{,}657 + 0{,}03611\,c).$$

Aus Beobachtungen HAMMERSCHMIDT's (Z. 41, 157) berechnet sich, für $c = 1$ bis 14 und $t = 20^0$ : $\alpha_D^{20} = -20{,}07 - 0{,}041\,c$.

Für den gewichtsprocentischen Invertzuckergehalt $p$ hat man nach LANDOLT (B. 18, 2207; 21, 191), bei $p = 0$ bis 68;

$$\alpha_D^{20} = -19{,}447 - 0{,}06068\,p + 0{,}000221\,p^2,$$

und nach OST (B. 24, 1636; Z. 42, 47), für $p = 2 - 30$,

$$\alpha_D^{20} = -(19{,}82 - 0{,}04\,p).$$

Ferner beobachtete BORNTRAEGER direct (Z. ang. 1889, 481; Z. 40, 282):

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| für $p =$ | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| $\alpha_D^{20}$ = | − 19,75 | − 20,04 | − 20,32 | − 20,58 | − 20,84 |

für $p =$ 30 40 50 60
$\alpha_D^{20} = -21,08 \quad -21,53 \quad -21,94 \quad -22,30.$

Endlich ermittelte noch BURKHARD (N. Z. 14, 176) für $t = 0^{\circ}$:

$$\alpha_D = 27,19 - 0,004995\,p + 0,002391\,p^2, \text{ und}$$
$$\alpha_D = 50,6020 - 0,483385\,q + 0,002391\,q^2,$$

woraus sich, für $p = 100$ oder $q = 0$, $\alpha_D = -50,602$ berechnet. Wie man sieht, stimmen die verschiedenen Formeln nicht überein, und eine neuerliche Prüfung derselben, unter Berücksichtigung der Fehlerquellen, die in den wechselnden Versuchsbedingungen liegen, bleibt wünschenswerth.

Bei allen polarimetrischen Untersuchungen von Invertzuckerlösungen hat man nach GUBBE (a. a. O.) zu beachten, dass die Inversion womöglich von vornherein bei der nämlichen Concentration geschehen soll, bei der nachher die Polarisation erfolgt: hat man nämlich höhere Concentrationen eingehalten, und verdünnt nachträglich, so erhält man bei sofortiger Beobachtung stets zu niedrige Drehungen, und die richtigen Ablenkungen werden erst nach mehreren Stunden, zuweilen sogar erst nach mehreren Tagen erreicht. So z. B. fand TUMMELEY (Z. 39, 747) für eine mit schwefliger Säure invertirte Rohrzuckerlösung von $c = 16$, sogleich nach dem Abkühlen $-11,8^{\circ}$, nach 3 Stunden $-17,1^{\circ}$, und erst nach 24 Stunden $19,7^{\circ}$; ähnliche Beobachtungen machte auch BORNTRAEGER (Z. 40, 293), und bemerkte hierbei. dass die Concentration $c = 30$ diejenige sei, von der ab, beim Verdünnen, die Abnahme der Drehung jener der Concentration am genauesten proportional ist. Verdünnt man Lösungen von grösserem Gehalte an Säuren (Salzsäure, Oxalsäure), so wird die richtige Drehung schon erheblich früher, meist schon nach einer Stunde, erreicht (GUBBE, a. a. O.; BORNTRAEGER, Z. 40, 877). Durch Erwärmen vermochte GUBBE unter keiner Bedingung die endgültige Ablenkung **sogleich** zu erhalten, und auch BURKHARD (N. Z. 14, 176) bestätigte, dass das Fallen oder Anwachsen der Linksdrehung viel langsamer von statten geht als das Zu- oder Abnehmen der Temperatur, so dass bei Veränderungen der letzteren, und zwar auch bei wiederholtem Anwärmen und Abkühlen der nämlichen Lösung, die constanten Drehungen erst nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden einzutreten pflegen. Nach BORNTRAEGER (Z. 40, 293) spielt bei diesen Erscheinungen vielleicht die Birotation des Traubenzuckers eine Rolle; bereits WINTER (Z. 37, 796) wies nach, dass sich diese beim Auflösen von Gemischen gleicher

Theile Glykose und Fruktose deutlich zu erkennen giebt, indem anfangs Rechtsdrehung vorhanden ist, sodann unter allmählicher Abnahme derselben optische Neutralität eintritt, und erst hierauf Linksdrehung bemerklich wird, die aber erst nach 48 Stunden ihr Maximum erreicht.

Ausser dem Einflusse der Temperatur und Concentration untersuchte GUBBE (a. a. O.) auch jenen der Säure; dass nämlich die Natur derselben, ebenso wie die Zeit der Einwirkung und die Höhe der Erwärmung, von erheblichem Einflusse sei, hatten bereits BIOT (C. r. 15, 529 und 17, 757) und DUBRUNFAUT (C. r. 23, 38) bemerkt und durch beginnende Zersetzung der Fruktose oder des Invertzuckers erklärt, und LANDOLT (Z. 34, 734), sowie JUNGFLEISCH und GRIMBERT (C. r. 108, 144), fanden deren Angaben bestätigt. GUBBE erwärmte 10 Thle. Invertzuckerlösung mit 100 Thln. Wasser und wechselnden Mengen 7,92 procentiger Schwefelsäure, 8,03 procentiger Salzsäure, und 5 procentiger wasserfreier Oxalsäure, am Wasserbade bei 60° bis zum Eintreten der maximalen Linksdrehung, wobei Bedingungen innegehalten wurden, welche Zersetzungen (die sich nicht immer durch Bräunung kenntlich machen) nachweisslich ausschlossen, und selbst 70procentige Zuckerlösungen mit Oxalsäure völlig zu invertiren gestatteten. Bezeichnet man mit $s$ die, auf das Verhältniss von 10 Thln. Invertzucker zu 100 Thln. Wasser berechnete Säuremenge, so hat man für $H_2SO_4$, bei $s = 0$ bis 5: $\alpha_D = -(19{,}982 + 0{,}16979\, s)$, und für HCl, bei $s = 0$ bis 3: $\alpha_D^{20} = -(19{,}995 + 0{,}32621\, s)$, also in beiden Fällen eine, innerhalb der angegebenen Grenzen der Säuremenge proportionale Erhöhung der Rotation, während für Oxalsäure keine Veränderung beobachtet werden konnte.

Eine Erhöhung des Drehungsvermögens durch Salzsäure beobachteten auch SPOHR (J. pr. II, 32, 33; Z. 36, 279), WOHL (B. 23, 3008), und OST (B. 24, 1636; Z. 42, 47): eine nach SOXHLET's Vorschrift invertirte Lösung zeigte, statt $\alpha_D^{20} = -19{,}20°$, $\alpha_D^{0} = -19{,}25$ bis $-19{,}50°$, eine nach HERZFELD's Angabe dargestellte, statt $\alpha_D^{20} = -20{,}28°$, $\alpha_D^{20} = -20{,}63$ bis $-20{,}76°$. Nach HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 465; 41, 157) betrug bei 20° C. die Drehung einer Lösung von 26,048 bezw. 13,028 g Rohrzucker in 100 ccm Wasser, nach der bei 50° ausgeführten Inversion mit 5, 10, 15, und 20 ccm rauchender Salzsäure: $-34$, $-35{,}04$, $-35{,}95$, $-36{,}80°$, bezw. $-16{,}50$, $-17{,}06$, $-17{,}58$, $-18{,}02°$, die Rotation erhöhte sich also mit steigender Salzsäuremenge

ganz bedeutend; ebenso ergab eine, mit 5 ccm Salzsäure bei 50° C. invertirte Lösung von 13,024 g Rohrzucker in 100 ccm Wasser bei 20° C. die Drehung — 16,50°, falls man aber (vor dem Auffüllen zu 100 ccm) noch nachträglich 5, 10 und 15 weitere ccm Salzsäure zusetzte, — 17,10, — 17,65, und — 18,10°. Analog der Salzsäure wirkt auch Schwefelsäure; bei der Inversion mit schwefliger Säure fand TUMMELEY (Z. 39, 746) statt $\alpha_D^{20} = -$ 19,8°, $\alpha_D^{20} = -$ 19,9 bis 20,1°.

Oxalsäure erwies sich, wie bei den Versuchen GUBBE's, so auch bei jenem OST's (a. a. O.) indifferent, während WOHL (a. a. O.) sowie HAMMERSCHMIDT (Z. 41, 157) für Oxalsäure und Citronensäure ebenfalls eine geringe Erhöhung, für andere organische Säuren aber eine Verminderung der Rotation feststellten. OST sah das Drehungsvermögen $\alpha_D^{20} = -$ 20,3° schon bei Zusatz von Essigsäure in der Kälte auf $\alpha_D^{20} = -$ 19,77°, und bei einstündigem Erwärmen bis auf $\alpha_D^{20} = -$ 19,19° zurückgehen; die bestimmte Angabe von JUNGFLEISCH und GRIMBERT (C. r. 108, 144), dass selbst 5 Proc. Essig- oder Ameisensäure die Drehung des Invertzuckers in keiner Weise veränderten, lässt sich mit diesen Beobachtungen nicht vereinen.

Einer Vermuthung GUBBE's entsprechend, zeigte WOHL (Z. 38, 763), dass die Wirkungen der Mengenverhältnisse zwischen Zucker und Säure, sowie zwischen Zucker und Wasser, sich selbst wieder gegenseitig beeinflussen, indem, nach geschehener Inversion, mit abnehmendem Zuckergehalte der Einfluss der Verdünnung auf die Rotation des Invertzuckers, jenen des wachsenden Säureüberschusses bei Weitem überwiegt. Invertirt man z. B. Lösungen von 13,024, 10,0, 6,512, 5,0, und 3,256 g Rohrzucker genau nach HERZFELD's Vorschrift, also stets mit 5 ccm rauchender Salzsäure, so findet man im 200 mm-Rohre bei 20° C., unter sonst genau gleichen Umständen, die Linksdrehungen — 16,34, — 12,40, — 7,92, — 6,01, und — 3,80°.

Was den Einfluss der Basen auf die Rotation anbelangt, so beobachtete JODIN (C. r. 58, 613), dass Kalk dieselbe stark vermindert, und DUBRUNFAUT glaubte wahrzunehmen, dass man bei Neutralisation der invertirten Lösung mit Kalk oder Magnesia stets geringere Drehungen erhalte, als wenn man Soda anwendet; nach BORNTRAEGER (Z. 40, 904) trifft dies aber, falls man jede Erwärmung vermeidet, nicht zu, und es hat sich daher in den obigen Fällen vielleicht um beginnende Zersetzungen des Invertzuckers gehandelt. Im Allgemeinen erhöhen, nach SPOHR (J. pr.

II, 32, 33 und Z. 36, 279), WOHL (Z. 38, 763), STROHMER und CECH (Ö. 17, 747), und HAMMERSCHMIDT (Z. 41, 157), Neutralsalze die Linksdrehung des Invertzuckers in schwach saurer Lösung bedeutend, nämlich etwa zweimal mehr als die äquivalente Menge freier Salzsäure, — bei einem Gehalte von 20 Proc. Salz aber unter Umständen selbst bis zum Doppelten des ursprünglichen Betrages. Aber auch weit geringere Procentsätze von Salzen, wie sie z. B. bei der optischen Analyse von Zuckerfabrik-Producten vorzukommen pflegen, steigern die Drehungen schon um mehrere Grade, wie dies WOHL (Z. 38, 765), STIFT (Ö. 20, 458), und HERLES (Z. B. 14, 343; Z. 40, 986) für die Sulfate und Nitrate der Alkalien, und für Gemische derselben mit Chloralkalien und Natriumacetat nachwiesen; wachsende Zusätze von Alkalicarbonaten wirken ebenso, so z. B. wurde eine bei 20° C. beobachtete Linksdrehung von —17,5°, durch Soda (unter sonst gleichen Umständen) auf — 21,0°, ja auf — 24° erhöht (REICHARDT und BITTMANN, Z. 32, 764). Die beim Neutralisiren der invertirten salzsauren Lösung mit Kali, Natron, Soda, Kalk, Baryt, und Magnesia entstehenden Chloride vermehren die Drehung (falls Zersetzungen durch Erwärmen gänzlich vermieden wurden) alle in fast gleichem Grade, nämlich etwas mehr als die äquivalente Salzsäuremenge; eine Lösung z. B. von — 16,40° Drehung bei 20° C., zeigte nach der Neutralisation, und mit Essigsäure ganz schwach angesäuert, stets —16,9 bis —17° (BORNTRAEGER, Z. ang. 1889, 542; Z. 40, 904). Chlorblei verändert die Rotation des Invertzuckers nicht (WOLF, Ö. 17, 276), Chlorzink vermindert sie merklich (LINDET, Bl. Ass. 8, 10), vermuthlich infolge zersetzender Wirkung. Völlig indifferent sind die Alkali-Acetate (HERZFELD, Z. 38, 699; WOHL, Z. 38, 763; HAMMERSCHMIDT, Z. 41, 157; PELLET und PASQUIER, J. fabr. 18, 33; STROHMER und CECH, Ö. 17, 747); eine Verminderung der Drehung können sie nur veranlassen, wenn sie schon vor der Inversion in grösserer Menge anwesend sind, und dadurch einen Theil der Salzsäure unwirksam machen (TREVOR, Z. Ph. 10, 331; HERLES, Z. B. 13, 559). Bleiacetat (Bleizucker) oder Bleiessig nebst freier Essigsäure, sind ohne Einfluss auf die Rotation (BAUMANN, Z. 39, 941; EDSON, Z. 40, 1037; BORNTRAEGER, Z. 40, 883); alkalisch reagirender Bleiessig verursachte hingegen, in grösserer Menge zugesetzt, den Eintritt starker Rechtsdrehung (GILL, Am. 1871, 167; Z. 21, 257), und diese auffällige Erscheinung könnte nach LANDOLT (B. 21, 191) sogar zu einer optischen Methode der Gehaltsbestimmung

von Bleiessiglösungen führen. Bei Anwendung starken Bleiessigs vom spec. Gew. 1,222 erhielt BITTMANN (Z. 30, 875) folgende Zahlen: es drehten:

| Invertzuckerlösung: | | | Bleiessig: | |
|---|---|---|---|---|
| 50 ccm | + 50 ccm | Wasser | | = − 2,3 |
| 50 „ | + 45 „ | „ | + 5 ccm | = − 0,8 |
| 50 „ | + 40 „ | „ | + 10 „ | = − 1,0 |
| 50 „ | + 30 „ | „ | + 20 „ | = + 3,7 |
| 50 „ | + 10 „ | „ | + 40 „ | = + 7,5 |
| 10 „ | + 40 „ | „ | | = − 2,2 |
| 10 „ | + 40 „ | Alkohol | | = − 0,4 |
| 10 „ | + 30 „ | Wasser | + 10 „ | = + 1,5 |
| 10 „ | + 30 „ | Alkohol | + 10 „ | = + 4,0 |
| 10 „ | + 30 „ | „ | + 40 „ | = + 6,4 |
| 10 „ | + 20 „ | „ | + 20 „ | = + 6,9 |
| 5 „ | + 5 „ | Wasser | + 40 „ | = + 7,6 |
| 5 „ | + 35 „ | Alkohol | + 10 „ | = + 8,6 |
| 5 „ | + 45 „ | „ | | = − 0,4 |

Setzt man zu wässerigen Invertzuckerlösungen Alkohol, so wird die Linksdrehung stark vermindert, und geht beim Erwärmen in Rechtsdrehung über (JODIN, C. r. 58, 613). LANDOLT (B. 13, 2335) fand als Drehung einer alkoholischen Lösung, die in 100 ccm 20 g Invertzucker enthielt,

bei 20° C.: − 1,9° bei 38° C.: 0° bei 50° C.: + 1,3°
„ 30° C.: − 0,9° „ 40° C.: + 0,2° „ 60° C.: + 2,2°.

Nach SICKEL (Z. 29, 694) zeigte eine Lösung von 10 g Invertzucker in Wasser, die − 5° drehte, nach Zusatz von 20, 40, 60 und 80 Volumprocenten Alkohol nur mehr − 4,2, − 3,2, − 2,3 und − 1,4° Drehung. BORNTRAEGER (Z. ang. 1889, 507; Z. 40, 282) beobachtete bei 20° C. nachstehende Linksrotationen:

I. g Invertzucker in 100 ccm Lösung

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| g Invertzucker in 100 ccm Lösung | 30,12 | 25,10 | 18,80 | 15,06 | 9,40 | 7,53 |
| Drehung dieser Lösung: | 37,5 | 30,8 | 22,7 | 18,0 | 11,3 | 8,9 |
| Drehung nach Zusatz von 8,4 ccm Alkohol: | 35,4 | 28,9 | 21,6 | 17,1 | 10,6 | 8,4 |
| Drehung nach Zusatz von 16,8 ccm Alkohol: | 33,2 | 27,0 | 20,0 | 15,7 | 9,6 | 7,7 |

II. g Invertzucker in 100 ccm Lösung:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| g Invertzucker in 100 ccm Lösung: | 37,60 | 18,80 | 12,53 | 9,40 | 6,27 | 5,01 | 3,76 |
| Drehung dieser Lösung: | 49,2 | 22,6 | 15,1 | 11,4 | 7,5 | 6,0 | 4,4 |
| Drehung nach Zusatz von 10,45 ccm Alkohol: | 43,9 | 20,7 | 14,3 | 10,6 | 7,0 | 5,9 | 4,3 |
| Drehung nach Zusatz von 20,60 ccm Alkohol: | 38,3 | 17,9 | 13,7 | 9,0 | 6,5 | 5,2 | 3,8 |

Nach HORSIN-DÉON (J. fabr. 20, 37) beträgt in 50procentiger alkoholischer Lösung $\alpha_D = -12{,}29^0$, und in absolutem Alkohol gelöst soll der Invertzucker gar keine Drehung besitzen, so dass eine Lösung von Rohrzucker in absolutem Alkohol, die nur mit so viel Wasser versetzt ist, als der Rohrzucker beim Uebergange in Invertzucker aufnehmen muss, nach der Inversion optisch inactiv wäre, und erst bei weiterem Wasserzusàtze die gewöhnliche Linksdrehung annähme (siehe bei Rohrzucker). Aehnliche Erscheinungen, z. B. die optische Inactivität der Weinsäure in alkoholischer oder methyl-alkoholischer Lösung, beobachteten zwar schon BIOT (Mém. 15, 240), LANDOLT (B. 13, 2322), PRIBRAM (M. 9, 492), und Andere, da aber die Richtigkeit der Angaben HORSIN-DÉON's bestritten wird, so erübrigt es vorerst, auf die möglichen Erklärungsversuche einzugehen.

Gegen Temperatur-Unterschiede sind alkoholische Invertzuckerlösungen noch weit empfindlicher als wässerige (SICKEL, a. a. O.). Nach BORNTRAEGER (a. a. O.) ging die Drehung $-43{,}9^0$ seiner zweiten Versuchsreihe bei 21,6° C. in $-42{,}8^0$, bei 18° C. in $-45{,}5^0$ über, und die Drehung $-38{,}3^0$ wurde bei 20,4 C. $-38{,}0^0$, bei 18° C. $-40{,}8^0$.

Mit Rücksicht auf die Zwecke der analytischen Praxis ist vielfach jene Drehungsänderung festgestellt worden, welche Lösungen der sogen. Normalgewichte (von 26,048 g Rohrzucker zu 100 ccm, oder von 13,024 g Rohrzucker in 50 ccm), deren Rechtsdrehung also gerade $+100^0$ beträgt, bei der Inversion erfahren. Dass hierbei die Bedingungen, unter denen diese stattfindet, sowie auch die Natur der Säuren, zu Verschiedenheiten führen können, bemerkten schon BIOT (C. r. 15, 529 und 17, 757) und DUBRUNFAUT (C. r. 23, 38), und sahen die Drehung $+100^0$ bei Benutzung von Salzsäure in $-38^0$, von Schwefelsäure in $-38{,}67$ bis $-41{,}70^0$, und von Salpetersäure in $-39{,}4^0$ (bei 0° C. gemessen) übergehen. WILHELMY (P. I, 81, 413) fand für Salzsäure $-38{,}6^0$, für Salpetersäure $-39{,}9^0$, für Schwefelsäure $-42{,}5^0$, und für Phosphorsäure $-45{,}0^0$. Nach Versuchen von CLERGET (A. ch. III, 26, 175) besitzt eine Lösung von 16,35 g Rohrzucker (sog. französisches Normalgewicht) zu 100 ccm, die am SOLEIL'schen Instrumente $+100^0$ dreht, wenn man sie genau unter den schon oben angegebenen Bedingungen invertirt, und in einem 220 mm langen Rohre bei 0° polarisirt, nach der Inversion eine Linksdrehung von $-44^0$. Polarisirt man nicht bei 0°, sondern bei $t^0$, so wird, da die Rotation des Invertzuckers mit steigender Tempe-

ratur abnimmt, eine geringere Linksdrehung gefunden, und zwar beträgt die Aenderung $44 - \frac{t^0}{2}$, also für 1° C. 0,5° Drehung; WILHELMY (P. I, 81, 413) hat an Stelle der CLERGET'schen Formel den Ausdruck $44 - 0{,}528\,t$, und TUCHSCHMID den Ausdruck $44{,}16 - 0{,}5057\,t$ gesetzt (J. pr. II, 2, 235; Z. 20, 649), auch fand HERLES (Z. B. 13, 559), dass die Zahl 0,5° für 1° C. nicht bei allen beliebigen Concentrationen völlig constant bleibt, sondern zwischen 0,42 und 0,51 variiren kann; dennoch ist es aber nach seinen, nach WOLF's (Ö. 17, 176), und nach anderer Forscher Untersuchungen zweifellos, dass die Zahl 0,5 ohne merklichen Fehler als Constante verwendet werden darf, namentlich, wenn die Polarisationen annähernd bei 20° C. geschehen. Es berechnet sich also die Drehung bei 0°, auf welche im Folgenden, der Vergleichbarkeit halber, alle Werthe reducirt werden sollen, aus der bei $t^0$ unmittelbar beobachteten, indem man zu letzterer Zahl $\frac{t^0}{2}$ Drehung hinzuaddirt.

Bei Wiederholung der CLERGET'schen Versuche unter gleichen oder abgeänderten Bedingungen fanden MAUMENÉ —44°, CASAMAJOR (N. 39, 203) —44°, TUCHSCHMID (a. a. O.) —44,16°, LIPPMANN (B. 13, 1823) —44,19°, und bei neueren Versuchsreihen durch Inversion mittelst Kohlensäure und 0,001 Proc. Salz- oder Schwefelsäure, MAUMENÉ (J. fabr. 31, 46; Bl. II, 36, 562) abermals —44°. MAUMENÉ erklärt alle niedrigeren Zahlen für unrichtig, und von beginnender Zersetzung des Invertzuckers herrührend, da er sogleich erheblich geringere Werthe, —42° und darunter, erhielt, wenn er die Säuremenge nur im Geringsten vergrösserte, z. B. auf 0,006 Proc., oder die Berührungsdauer verlängerte; in Uebereinstimmung hiermit steht es, dass ROSS und BLOUIN (S. ind. 41, 211), als sie Zucker mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,16 nach CLERGET's Vorschrift invertirten und dabei die Lösung binnen 7 Minuten auf 68° brachten, folgende Werthe beobachteten, wenn sie die Lösungen noch längere Zeit bei 68° erhielten:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| nach 2 Minuten | —45,2° | nach 7 Minuten | —44,2° | nach 13 Minuten | —41,[illegible] |
| „ 4 „ | —45,0° | „ 10 „ | —44,1° | „ 60 „ | —39,[illegible] |

Wurde Salzsäure vom spec. Gew. 1,20 benutzt, so war die Drehung schon nach 3 Minuten nur —44,9°, nach 10 Minuten —43,9°, und nach 20 Minuten —42,3°. Ebenso fand BORNTRAEGER (Z. 40, 876), bei Anwendung seines bereits oben erwähnten Inversionsverfahrens in der Kälte, die Zahl —44,98°; wenn er

dagegen nach CLERGET arbeitete und die Lösung gleichfalls direct polarisirte, sie aber nach vollzogener Inversion noch einige Minuten bei 67 bis 70° erhielt, ergaben sich als Rotationen:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| nach 5 | Minuten | —44,65° | | nach 20 | Minuten | —43,11° |
| „ 7½ | „ | —44,49° | | „ 25 | „ | —42,50° |
| „ 10 | „ | —43,88° | | „ 30 | „ | —42,01° |
| „ 15 | „ | —43,66° | | „ 45 | „ | —40,47°. |

REICHARDT und BITTMANN (Z. 32, 764), die eine Lösung von 26,048 g Rohrzucker zu 50 ccm mit 50 ccm Salzsäure von 20 Proc. binnen 15 Minuten bei 67 bis 70° invertirten, dann zu 100 ccm verdünnten, und hierauf polarisirten, gelangten ebenfalls nur zum Werthe —44°; BORNTRAEGER (a. a. O.), der, wie schon vorher HERZFELD (Z. 38, 699), auf die Fehlerquellen dieser Methode hinwies, fand jedoch nur —42,20°, bei Neutralisation der Lösung mit Soda —43,30°, und bei directer Polarisation der unverdünnten Flüssigkeit —43,66°. CREYDT wiederholte gleichfalls die CLERGET'schen Versuche, und kam anfangs, indem er eine Lösung von 13,024 g Zucker zu 50 ccm mit 5 ccm Salzsäure von 38 Proc. binnen 10 bis 11 Minuten bei 67 bis 70° invertirte, auf 100 ccm verdünnte, und dann polarisirte, zu Zahlen, die sich zwischen —42° und —42,40° bewegten; als er aber die invertirte Flüssigkeit direct, d. h. beim unveränderten Volumen von 55 ccm, im 220 mm-Rohre, demnach genau nach der ursprünglichen Angabe CLERGET's, polarisirte, fand er auch dessen Werth —44° bestätigt (D. Z. 11, 757; 13, 582 und 807; B. 19, 3115; Z. 37, 153 und 38, 979). Diese Uebereinstimmung kann indess, wie HERZFELD (D. Z. 13, 906; Z. 38, 625, 643 und 705) nachwies, nicht als maassgebend betrachtet werden, theils weil CLERGET nach französischem, CREYDT aber nach deutschem Normalgewichte arbeitete, theils weil bei der von Letzterem eingehaltenen Concentration die Salzsäure bereits Invertzucker zerstört, weshalb denn auch CREYDT desto kleinere Zahlen fand, je geringer die Verdünnung war, z. B. bei der Inversion einer Lösung von 13,024 g Zucker zu 80, 55, 50 und 30 ccm (unter sonst gleichen Umständen): —43°, —42,55°, —42,43°, und —39,9°. Dieser Meinung schlossen sich auch TOLLENS (Z. 38, 641), STROHMER und CECH (Ö. 17, 747), sowie HERLES (Z. B. 13, 559) an, und dieser erwies die nachtheilige Wirkung der allzuhohen Concentration namentlich an der grossen Empfindlichkeit der CREYDT'schen Lösung gegen geringe Temperaturunterschiede; bei 67, 68, 69 und 70° C. ausgeführt, ergiebt nämlich diese Methode — 42,53°, — 42,43°, — 42,24°, und 42,15°, also

schon sehr erhebliche Differenzen. BORNTRAEGER (a. a. O.) gelangte, nach CREYDT arbeitend, gleichfalls zu unbefriedigenden Resultaten; die Lösung zeigte, direct polarisirt, — 44,65°, mit Soda neutralisirt — 44,20°, und zu 100 ccm verdünnt und polarisirt — 42,80°.

Eine genaue Untersuchung der bei der Inversion obwaltenden Umstände führte HERZFELD aus (Z. 38, 699 und 742), und gelangte mit Hülfe seines bereits oben erwähnten Inversionsverfahrens zu ganz bestimmten, der analytischen Praxis einen zuverlässigen Anhalt gewährenden Resultaten. Führt man nämlich die Inversion unter peinlicher Innehaltung der angegebenen Bedingungen aus (am besten innerhalb genau 7½ Minuten, von denen 2½ auf das Anwärmen bis 69° C. kommen), und polarisirt man die schliesslich erhaltene Lösung, die sich in einem 200 mm-Rohre mit Wassermantel und genauem Thermometer befindet, mittelst eines, namentlich auch betreffs Richtigkeit der linken Scalenhälfte gründlich geprüften Apparates, und zwar womöglich bei 20° C. so geht die Drehung + 100° in eine solche von — 32,66° bei 20° C. demnach von — 42,66° bei 0° C. über. Wie alle Prüfungen dieser Arbeitsweise, namentlich die von WOLF (Ö. 17, 276), STROHMER und CECH (Ö. 17, 747), und BORNTRAEGER (Z. 40, 876) bewiesen, ist die Methode vollkommen genau, und zur Erzielung gleichmässiger richtiger Ergebnisse durchaus geeignet. Auch stimmen die zuverlässigsten Zahlen anderer Forscher völlig, oder wenigstens nahezu, mit der HERZFELD'schen überein; es fanden z. B. WOLF (a. a. O.) — 42,54°, GUBBE (Z. 34, 1345) — 42,60°, GUNNING (N. Z. 21, 336) — 42,60°, HERLES (Z. B. 13, 559) — 42,77°, RATHGEN (F. 27, 443; Z. 38, 1167) — 42,80 bis — 42,40°. Aehnliche Werthe berechnet auch LANDOLT (B. 21, 191; Z. 38, 121), und BORNTRAEGER (Z. 40, 876) fand, nach HERZFELD arbeitend, bei 5, 7½, 10, 15 und 20 Minuten Inversionsdauer, Drehungen von — 42,60°, 42,70°, 42,70°, 42,60° und 42,20°, so dass also selbst eine bedeutende Ueberschreitung der angegebenen Zeitgrenze noch keine allzu grossen Fehler bedingt; eine ziemlich abweichende Zahl, — 43,3°, die HERLES angab (Z. B. 13, 559), beruht nach HERZFELD jedenfalls auf einem Versehen (Z. 40, 194). BORNTRAEGER versuchte auch 50 ccm Zuckerlösung nach dem Zusatze von 5 ccm Salzsäure sogleich auf 100 ccm zu verdünnen, und dann erst nach HERZFELD's Vorschrift zu invertiren; bei 7½, 15 und 20 Minuten Inversionszeit gelangte er dabei zu den Werthen — 42,80, — 42,70, und — 42,50°.

Bei wechselnder Concentration der Zuckerlösung ist auch die Enddrehung —42,66° etwas veränderlich (HERZFELD, Z. 40, 194); hat man in 100 ccm Lösung 1, 5, 10, 15, 20 g Zucker gehabt, so findet man schliesslich —41,85°, —42,12°, —42,46°, —42,79°, —43,13°, und hat als annähernde allgemeine Formel: °Drehung = —41,78 — 0,0076 g. Nach HAMMERSCHMIDT (Z. 41, 157) lässt sich aber der Einfluss der Concentration sicherer mittelst empirisch festgestellter Correcturen beseitigen.

Giebt nun auch HERZFELD's Inversionsverfahren, unter den vorgeschriebenen Bedingungen völlig richtige und zuverlässige Resultate, so ist doch nicht ausgeschlossen, dass man unter anderen Bedingungen auch andere, und zuweilen höhere Enddrehungen erhalten kann; dies wird z. B. eintreten, wenn man mit geringeren Säuremengen, oder bei niedrigeren Temperaturen arbeitet, wie denn z. B. HAMMERSCHMIDT, bei bloss 50° C., Werthe von —42,80°, —43,0°, —44,0°, ja selbst —45,04° feststellte (Z. 40, 465; 41, 157). In der Regel genügen aber solche veränderte Bedingungen dem Haupterfordernisse der Praxis, die bei grosser Zuverlässigkeit auch eine gewisse Raschheit verlangt, nicht, und haben daher für diese keinen Werth.

## 4. Chemisches Verhalten.

Bereits oben wurde erwähnt, dass concentrirte Invertzuckersyrupe sich im Dunkeln lange Zeit unverändert aufbewahren lassen, dem Lichte ausgesetzt jedoch bald Zucker krystallinisch abscheiden. Verdünnte Lösungen sind, namentlich bei Luftzutritt, leicht zersetzlich, bei einer Concentration von 15 Proc. halten sie sich aber, eben alkalisch gemacht und in luftdicht verschlossenen Gefässen im Dunkeln aufbewahrt, viele Monate lang (BIGGART, Z. 35, 321; HERZFELD, Z. 35, 967). Vorsichtiges Eindampfen verdünnter, reiner, neutraler Invertzuckerlösungen am Wasserbade, und Eindunsten derselben über Schwefelsäure, scheint den Invertzucker nicht, oder nur wenig anzugreifen, da seine Drehung in wässeriger Lösung, jedoch erst binnen etwa 12 Stunden wieder ihren ursprünglichen Betrag erreicht (BORNTRAEGER, Z. ang. 1889, 538). Concentrirte Lösungen hingegen verändern sich schon bei 60° merklich, und geben bereits bei 115 bis 120° viel gasförmige Zersetzungsproducte, namentlich Kohlensäure, wobei zugleich schwach rechtsdrehende, reducirende, durch verdünnte Säuren anscheinend nicht mehr in Zucker zurück-

zuverwandelnde Substanzen entstehen (HERZFELD, Z. 37, 896; 40, 276). Bei längerem Kochen seiner Lösungen wird der Invertzucker allmählich zersetzt, wobei die Linksdrehung immer kleiner wird, und später Rechtsdrehung eintritt, die erst mit der völligen Zerstörung des Zuckers schwindet. Wie es scheint, wird zuerst die unbeständigere Fruktose angegriffen, wodurch die Rechtsdrehung der Glykose wieder zur Geltung kommt, und erst dann tritt auch Zersetzung des Traubenzuckers ein (SOUBEYRAN, J. ph. III, 16, 263; DUBRUNFAUT, C. r. 42, 901); möglicherweise aber spielen hierbei auch die rechtsdrehenden, von DEGENER beobachteten Zersetzungsproducte, auf die schon weiter oben hingewiesen wurde, eine Rolle.

Im Sonnenlichte stehend zersetzen sich verdünnte, schwach saure Invertzuckerlösungen nicht, schwach alkalische aber rasch, besonders bei Luftzutritt, wobei Sauerstoff absorbirt wird, und einerseits Oxydationsproducte (Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Humusstoffe), andererseits Reductionsproducte (3 bis 5 Proc. Alkohol) gebildet werden (DUCLAUX, C. r. 103, 881 und 104, 294; Z. 37, 335). Wendet man concentrirte Lösungen an, so entsteht hauptsächlich Milchsäure (bis 50 Proc.), und zwar optisch inactive, vielleicht weil sich die Drehungen der Rechtsmilchsäure aus Glykose und der Linksmilchsäure aus Fruktose aufheben (DUCLAUX, Centr. 94, 169).

Gegen Oxydationsmittel ist der Invertzucker sehr empfindlich; durch übermangansaures Kalium entsteht Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure (BORODULIN, B. 6, 1207), durch Silberoxyd viel Glykolsäure, zu deren Darstellung der Invertzucker das passendste Material ist. Nach KILIANI (A. 205, 191) invertirt man zu diesem Zwecke 1 Thl. Rohrzucker durch zweistündiges Kochen mit 20 Thln. zweiprocentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler, neutralisirt mit kohlensaurem Baryum, und fügt das Filtrat zu einer Mischung von 2 Thln. kohlensaurem Calcium mit dem aus 10 Thln. Silbernitrat bereiteten Silberoxyde, welches mit heissem Wasser ausgewaschen, und noch warm sein soll; nach 5 bis 10 Minuten beginnt eine Entwickelung von Kohlensäure, nach deren Aufhören man im Wasserbade auf 50° erwärmt, filtrirt, auswäscht, und eindampft, wodurch man binnen 24 Stunden Krystalle von reinem glykolsauren Kalk erhält. — Kupferoxydhydrat zersetzt in alkalischer Lösung bei Siedehitze den Invertzucker sofort, und in neutraler nach kurzem Erwärmen, und es entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Glycinsäure(?).

Glycerinsäure (?), Glykonsäure u. s. f. (HABERMANN und HÖNIG, M. 3, 651; Z. 33, 321).

In Berührung mit Kalkhydrat geben Invertzuckerlösungen schon in der Kälte, in Berührung mit Kali oder Natron bei 38 bis 40°, viel Milchsäure (KILIANI, B. 15, 701). Erhitzt man Invertzucker mit 2 Proc. Aetzkalk am Paraffinbade auf 115°, so wird die anfangs stark alkalische Masse bald sehr sauer, wobei unter Schaumbildung dunkel gefärbte Zersetzungsproducte entstehen, die SOLDAINI'sche Lösung, noch mehr aber FEHLING'sche, erheblich reduciren (HERZFELD, Z. 40, 276). Beim Erwärmen 17 procentiger wässeriger Invertzuckerlösung mit 1 Mol. Kalk- oder Strontianhydrat, erhält man bei 70° einen fast farblosen Niederschlag, der sich aber sogleich wieder löst, wobei eine tief dunkle, nicht reducirende Lösung verbleibt, aus der Kohlensäure die Erdalkalien nicht, oder nur zum kleinsten Theile fällt; nimmt man 2 oder 3 Mol. der Basen, so scheidet sich eine dunkle Masse aus, die nur langsamer wieder gelöst wird, niemals findet aber, wie DU BEAUFFRET und MANOURY behaupteten, eine wirkliche Ausfällung des Invertzuckers statt (COURTONNE, Bl. Ass. 10, 564; BEAUDET, Bl. Ass. 10, 509). Nach PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 17, R. 299) giebt Invertzuckerlösung beim andauernden Kochen mit verdünntem Alkali hauptsächlich Glycinsäure und Cannasäure (s. oben bei d-Glykose), und zwar von letzterer desto mehr, je niedriger Concentration, Alkalität und Temperatur sind; concentrirte Alkalien liefern dagegen, neben Glycinsäure, viel Milchsäure und Saccharumsäure (d. i. jene Säure, deren Baryumsalz REICHARDT leicht löslich fand), und überschüssiger Kalk oder Baryt Glycinsäure, Saccharinsäure, und Cannasäure (deren Baryumsalz unlöslich ist), aber keine Milchsäure. JESSER fand (Ö. 28, 661), dass beim Kochen von Invertzuckerlösungen mit Alkalien, Kalk oder Baryt, die Acidität der gebildeten Säuren für je 2 Mol. der Zuckerarten $1^1/_2$ Mol. der Basen äquivalent ist, und dass Alkalicarbonate zwar zwei- bis dreimal langsamer, schliesslich aber doch im nämlichen Sinne wirken, wobei sich Pottasche kräftiger erweist als Soda; stets wird die Fruktose zuerst zerstört, und ihr hauptsächlich entstammt die gebildete Kohlensäure. Die Zersetzungsproducte des Invertzuckers werden, in saurer Lösung, von überschüssigem Alkali in der Kälte nicht angegriffen, und reagiren, durch Säuren frei gemacht, auf alle Indicatoren gleichmässig; dieselben mit Alkali gekocht, geben saure Substanzen, die beim Kochen mit Säuren (nicht aber in Berührung mit kalten Säuren) wieder neutral werden, und

in freiem Zustande auf Corallin wenig, auf Lackmus mehr, und auf Phénolphtaleïn stark einwirken; das chemische, sowie das optische Verhalten lassen auf die Anwesenheit von viel Saccharin schliessen, da die ursprünglichen Lösungen linksdrehend sind, mit verdünnten heissen Säuren behandelt aber Rechtsdrehung zeigen.

Durch verdünnte Säuren wird der Invertzucker in der Kälte allmählich, beim Erwärmen sehr rasch angegriffen, und beim Kochen völlig zersetzt, wobei jedoch die Fruktose zuerst zerstört wird (SIEBEN, Z. 34, 594); dass dies annähernd quantitativ nur bei Lösungen zutrifft, die wirklich gleiche oder fast gleiche Mengen Glykose und Fruktose enthalten, ist bereits weiter oben erwähnt worden. Einprocentige Oxalsäure verändert bei 50 bis 53° den Invertzucker auch innerhalb einiger Stunden noch nicht merklich, bei 100° aber selbst in ¼procentiger Lösung schon ganz erheblich (OST, B. 24, 1636; Z. 42, 47).

## 5. Gährung.

Mit Bierhefe versetzt, unterliegt der Invertzucker sehr leicht und glatt der alkoholischen Gährung, und zwar wird nach DUBRUNFAUT (A. ch. III, 31, 169; C. r. 52, 901) zuerst fast ausschliesslich die Glykose, und erst nach ungefähr zur Hälfte abgelaufener Gährdauer auch die Fruktose angegriffen, welche Erscheinung als „fermentation élective“ bezeichnet wurde. Einige Forscher, z. B. MAUMENÉ, haben diese Behauptung DUBRUNFAUT's von Anfang an, und auch in neuerer Zeit (C. r. 100, 1505; 101, 695) bekämpft, Andere fanden sie bestätigt, z. B. ROTONDI (Centr. 87, 219) und LEPLAY (C. r. 101, 479), und wiesen auf die zahlreichen analogen Spaltungen von Gemischen in ihre optisch activen Componenten hin, die sich durch Vermittlung der verschiedensten Gährungserreger vollziehen lassen; eine solche Analogie ist aber in Wahrheit nicht vorhanden, da Glykose und Fruktose nicht mehr, wie dies ehemals häufig geschah, als einfache Isomere von entgegengesetztem Drehungsvermögen, etwa der Rechts- und Links-Weinsäure vergleichbar, aufgefasst werden dürfen. Dass die genannten Forscher, sowie auch BOURQUELOT (C. r. 100, 1404 und 1466; Z. 35, 803), BORNTRAEGER (Z. ang. 1892, 207), PALLADINO (Centr. 92, 611), O'SULLIVAN (N. Z. 30, 188; Centr. 93, 540), KARSCH (Z. ang. 1894, 641), KÖNIG und KARSCH (F. 34, 1), und Andere, zu so verschiedenen Ergebnissen gelangten, und bald eine andauernde oder zeitweilige gleichzeitige Vergährung beider Zuckerarten beobachteten, bald eine anfängliche

raschere Vergährung der Glykose oder der Fruktose, bald endlich einen, in seinem Eintritte von Temperatur, Concentration, u. s. f., abhängigen Wechsel dieser Verhältnisse während des Verlaufes der Gährung, dürfte vermuthlich daher rühren, dass sie weder unter constanten Bedingungen, noch überhaupt mit Reinculturen arbeiteten. In der That giebt es, nach GAYON und DUBOURG (S. ind. 35, 419; Z. 40, 479; C. r. 110, 865), verschiedene Hefenarten, die theils Traubenzucker und Fruktose gleich schnell vergähren, theils zuerst die Glykose oder zuerst die Fruktose angreifen, theils auch sogar (wie z. B. eine Abart von Saccharomyces exiguus) bei entsprechend hoher Concentration und tiefer Temperatur, die Fruktose fast völlig zersetzen, bevor die Glykose zu gähren beginnt.

Ausser der alkoholischen Gährung ist der Invertzucker, soweit hierüber Versuche vorliegen, auch sämmtlicher anderer Gährungen fähig, denen seine Componenten unterliegen. Die günstigsten Bedingungen für die Milchsäuregährung haben BENSCH (A. 61, 174), LAUTEMANN (A. 113, 342), und KILIANI (B. 15, 136 und 699) festgestellt; bei der sog. schleimigen Gährung soll nach HORSIN-DÉON (Z. 29, 974) zuerst die Fruktose angegriffen werden.

### 6. Nachweis und Bestimmung.

#### a) Invertzucker allein, qualitativ.

Da der Invertzucker sämmtliche Reductionserscheinungen zeigt, die seinen beiden Componenten zukommen, so lässt sich ein, für den qualitativen Nachweis charakteristisches Reagens nicht angeben. Dass er mässig concentrirte ammoniakalische Kupfersulfatlösung, die kein freies Ammoniak enthält, und nicht im Ueberschusse vorhanden ist, nicht reducirt, unterscheidet ihn zwar vom Traubenzucker, nicht aber von der Fruktose (GUIGNET, C. r. 109, 528). Mit Letzterer hat er auch die Eigenschaft gemein, mittelst Bleiessig und Soda anfangs einen Niederschlag zu geben, der sich aber rasch wieder löst, und dann weder durch Verdünnen noch durch Kochen abermals gefällt werden kann; ferner löst die alkalische Lösung beider Zucker schon in der Kälte zahlreiche Salze des Eisens, Kupfers, Nickels, Kobalts, Chroms, Mangans, Silbers, Quecksilbers, Platins, und Goldes klar auf, und reducirt die des Goldes schon in der Kälte, die des Silbers, Quecksilbers, und Platins beim Erwärmen (STERN und FRÄNKEL, Z. ang. 1893, 579). Gegen Soda, Natriumsulfat, und Dinatriumphosphat, ver-

halten sich mit Bleiessig oder Bleizucker geklärte Lösungen von Invertzucker ebenfalls ganz so wie solche von Fruktose (s. oben), auch sind sie, besonders bei höherer Concentration, ebenso empfindlich gegen den geringsten Ueberschuss an Soda, und zwar sowohl bei längerem Stehen als auch beim Erwärmen (BORNTRAEGER, Z. ang. 1894, 554).

FEHLING'sche Lösung wird von Invertzucker schon in der Kälte reducirt und bei 13° C. zeigen sich, nach URECH (B. 15, 2687), die in Gefässen von gleichen Gestalten und Dimensionen ausgeschiedenen Mengen Kupferoxydul der Zeitdauer direct proportional, d. h. in auf einander folgenden, gleichen Zeitintervallen werden auch gleich grosse Mengen Kupferoxyd reducirt; bei Anwendung verschiedener Gefässformen aber gleicher Volumina Flüssigkeit sinkt die Reductionsgeschwindigkeit mit wachsender Grösse der Oberfläche, vermuthlich weil die Reactionswärme rascher abgegeben wird. Bei diesen Versuchen kam das Fünffache jener Invertzuckermenge zur Anwendung, welches bei Siedehitze vollständige Reaction bewirkt, und die Fällung des Kupferoxydules war bei 14° binnen vier Stunden vollendet; nimmt man statt der fünffachen Menge bloss die einfache, so erfolgt die Reduction zwar etwa sechsmal langsamer, jedoch so lange in der oben erwähnten gesetzmässigen Weise, bis etwa die Hälfte des Kupferoxydes reducirt ist; von da an nimmt aber die Menge des ausfallenden Oxyduls ab, und sobald die Reaction zu etwa zwei Dritteln vollendet ist, verzögert sie sich immer mehr, und bleibt bei 13° überhaupt schon unvollständig. Steigert man, unter sonst gleichen Umständen, die Mengen der Reagentien (Kupfervitriol, Seignettesalz, Alkali), so wird die Reaction, bei gleichbleibender Concentration, merklich beschleunigt, welche Wirkung durch Zusatz entsprechender Mengen Lösungswasser wieder aufgehoben werden kann (URECH, B. 16, 2825). Die Veränderungen des Reductionswerthes mit der Temperatur und der Concentration weisen auf eine gesonderte Einwirkung der beiden reagirenden Basen, des Kupferoxydhydrates und des Alkalis, hin, welches letztere auf die ganze Reaction beschleunigend zu wirken scheint (URECH, B. 17, 495; 22, 318).

Unter Umständen kann auch die Osazonprobe MAQUENNE's (C. r. 112, 799) zur Erkennung des Invertzuckers verwerthbar sein; 1 g Invertzucker scheidet unter den bekannten Bedingungen dieser Probe 0,72 g Osazon ab.

b) Invertzucker allein, quantitativ.

Aräometrische Methode. Der Gehalt reiner Invertzuckerlösungen kann durch gewichtsanalytische Feststellung des specifischen Gewichtes, oder mittelst besonderer Spindeln, welche die entsprechenden Gewichtsprocente für 17,5° C. direct abzulesen gestatten, ermittelt werden. Erfolgt die Ablesung bei anderer als der Normaltemperatur, so hat man unterhalb 17,5° C. folgende Correcturen zuzuzählen und oberhalb 17,5° C. abzuziehen (HERZFELD, Z. 39, 826; Z. ang. 1889, 444):

| $t =$ | 10° | 11° | 12° | 13° | 14° | 15° | 16° | 17° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Correctur: | 0,35 | 0,29 | 0,25 | 0,22 | 0,18 | 0,14 | 0,10 | 0,04 |

| $t =$ | 18° | 19° | 20° | 21° | 22° | 23° | 24° | 25° | 26° | 27° | 28° | 29° | 30° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Correctur: | 0,03 | 0,09 | 0,17 | 0,24 | 0,31 | 0,38 | 0,44 | 0,50 | 0,57 | 0,64 | 0,71 | 0,79 | 0,87. |

Diese Zahlen sind indessen, nach HERZFELD, als genau zutreffend nicht anzusehen, da, nach Art der Darstellung des benützten Invertzuckers, die Anwesenheit von Reversionsproducten in demselben möglich erscheint.

Gährungsmethode. Durch Vergährung kann der Invertzucker nach JODLBAUER (Z. 38, 308) ganz ebenso bestimmt werden wie der Traubenzucker, doch ist im Allgemeinen eine etwa doppelt so lange Gährungsdauer nothwendig.

Polarisationsmethode. In reinen verdünnten Lösungen lässt sich der Gehalt an Invertzucker, bei Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln, polarimetrisch feststellen, wobei 1° nach VENTZKE-SCHEIBLER-SOLEIL 0,3432 ± 0,0007 Kreisgraden äquivalent ist (LANDOLT, Z. 38, 31). Bei eingedampften oder eingedickten Syrupen ist aber die Polarisation nicht statthaft, da deren Rotation, wie bereits weiter oben erwähnt, eine veränderte ist; durch Behandlung mit verdünnten kalten Säuren wird zwar das ursprüngliche Drehungsvermögen in der Regel wieder hergestellt, doch lässt sich dies im Einzelnen nicht mit Sicherheit erkennen, weshalb dann die Anwendung anderer Methoden vorzuziehen ist (DEGENER, Z. 36, 344; HERZFELD, Z. 37, 90).

Kupfermethoden. Die Reduction der FEHLING'schen Lösung ist nach SOXHLET (J. pr. II, 21, 227), bei 2 bis 3 Minuten langem Kochen gemäss der von ihm gegebenen Vorschrift, stets eine vollständige, gleichgültig ob man die Invertzuckerlösung zur siedenden oder zur kalten Kupferlösung setzt; in letzterem Falle scheidet sich jedoch bei 100° zunächst Kupferoxydulhydrat

$Cu_2(OH)_2$ ab, das erst beim Aufkochen in Kupferoxydul übergeht (WACHTEL, Ö. 7, 904; DAFERT, Z. 34, 579). In einprocentiger Lösung reduciren 0,5 g Invertzucker 101,2 ccm unverdünnter, oder 97 ccm vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung; das Reductionsverhältniss ist nicht, älteren Annahmen nach, dem der d-Glykose gleich, sondern verhält sich zu diesem wie 96 : 100, und wird durch Verdünnung erniedrigt, durch Kupferüberschuss erhöht. Beim Titriren reduciren die ersten ccm der Zuckerlösung mehr Kupferoxyd als die späteren, so dass das Reductionsverhältniss während der ganzen Operation ein stetig fallendes ist, und die gefundenen Werthe daher nur für die jedesmal gerade untersuchte Concentration Gültigkeit haben.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Invertzuckers wurde von SOXHLET, sowie von GRATAMA (F. 1878, 155) studirt, doch ergaben sich stets zu hohe, und nicht mit constanten Fehlern behaftete Zahlen. Zu richtigen und zuverlässigen Ergebnissen gelangte zuerst MEISSL (Z. 29, 1050), indem er eine auf 100 ccm aufgefüllte Mischung von 25 ccm Kupferlösung, 25 ccm alkalischer Seignettesalzlösung (beide nach SOXHLET bereitet), und variablen Mengen Invertzuckerlösung (nicht mehr als 0,245 g Invertzucker enthaltend), genau 2 Minuten sieden liess, und das Kupfer nach SOXHLET's Methode bestimmte. Bezeichnet man die mg Kupfer und Invertzucker mit $y$ und $x$, so ergiebt sich aus MEISSL's grundlegenden Bestimmungen die Gleichung:

$$y = -1{,}0845 + 1{,}9864\,x - 0{,}0008978\,x^2.$$

Auf Grund derselben hat WEIN eine ausführliche Tafel berechnet (s. dessen Tabellenwerk, S. 13), welcher nachstehende Werthe entnommen sind:

| y | x | y | x | y | x | y | x |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 90 | 46,9 | 180 | 95,2 | 270 | 146,1 | 360 | 199,8 |
| 100 | 52,1 | 190 | 100,6 | 280 | 151,9 | 370 | 206,1 |
| 110 | 57,5 | 200 | 106,3 | 290 | 157,8 | 380 | 212,4 |
| 120 | 62,8 | 210 | 111,9 | 300 | 163,8 | 390 | 218,7 |
| 130 | 68,1 | 220 | 117,5 | 310 | 169,7 | 400 | 224,9 |
| 140 | 73,5 | 230 | 123,2 | 320 | 175,6 | 410 | 232,1 |
| 150 | 78,9 | 240 | 128,9 | 330 | 181,6 | 420 | 239,2 |
| 160 | 84,3 | 250 | 134,6 | 340 | 187,8 | 430 | 246,3 |
| 170 | 89,7 | 260 | 140,4 | 350 | 193,8 | | |

Eine von LEHMANN (Z. 34, 993) gemäss der Grundgleichung $y = 10{,}14 + 1{,}852\,x - 0{,}000533\,x^2$ für 15 Minuten Kochzeit aufgestellte Tabelle, ist nach HERZFELD (Z. 38, 699) und PREUSS

(Z. 38, 722) nicht brauchbar, da der benutzte Invertzucker von zweifelhafter Reinheit, und die Kupferlösung von abweichender Zusammensetzung war; dass die Zahlen des mittleren Theiles dieser Tabelle mit jenen von MEISSL annähernd stimmen, kann daher als maassgebend nicht angesehen werden.

ALLIHN fand, dass bei halbstündigem Kochen mit seiner Kupferlösung, der Invertzucker ein erhöhtes, dem der Glykose gleichkommendes Reductionsvermögen erlangt, so dass die, für die Bestimmung des Traubenzuckers berechnete Tabelle, auch für jene des Invertzuckers anwendbar wäre (Z. 32, 882). Versuche von SOXHLET (J. pr. II, 21, 690), PREUSS (Z. 38, 722), und ALLIHN selbst (Z. 36, 204) haben jedoch später erwiesen, dass die vermeintliche Gleichheit nur ganz annähernd vorhanden ist, und dass die lange Kochdauer das Verfahren zeitraubend und ungenau macht.

Weitere Untersuchungen stellten HERZFELD (Z. 35, 967; 36, 278; 40, 447) und PREUSS (Z. 38, 722) an. Nach HERZFELD mischt man 50 ccm der etwa einprocentigen Invertzuckerlösung mit 50 ccm der, aus ihren beiden Bestandtheilen frisch bereiteten SOXHLET-FEHLING'schen Lösung, erwärmt die Flüssigkeit in einem ERLENMEYER'schen Kolben, der auf einem Drahtnetze mit übergelegter, kreisförmig ausgeschnittener Asbestpappe steht, mittelst eines kräftigen Dreibrenners, dessen Flamme den ganzen Boden des Kolbens bespült, möglichst rasch (binnen 3½ bis 4 Minuten) zum Sieden, vertauscht, sobald Blasen von der Gefässwand aufsteigen, den Dreibrenner mit einem Einbrenner, kocht genau 3 Minuten (Siedep. etwa 103°), verdünnt sogleich mit 100 ccm kaltem, luftfreiem (destillirtem) Wasser, und bestimmt dann das Kupfer nach SOXHLET's Vorschrift; die Asbeströhrchen reinigt man am besten mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, und reducirt mit kleiner Flamme, unter steter Bewegung, und mittelst völlig reinen Wasserstoffes, da schon ein geringer Gehalt desselben an Arsen oder Antimon leicht Fehler bis zu 10 mg verursachen kann. Am besten bringt man den Kupferoxydul-Niederschlag mittelst k a l t e n Wassers auf das Filter, weil er dann weniger anhaftet, wäscht ihn erst mit 300 bis 400 ccm siedendem Wasser und sodann mit 20 ccm absolutem Alkohol aus, trocknet im Trockenschranke bei 130 bis 200°, und schreitet dann erst zur Reduction. Verfährt man auf diese Weise, so erhält man für 3 Minuten Kochdauer z. B. folgende Werthe:

| mg Kupfer, | mg Invertzucker. | mg Kupfer, | mg Invertzucker. |
|---|---|---|---|
| 80 | 42,62 | 180 | 93.05 |
| 90 | 47,78 | 190 | 101,25 |
| 100 | 52,94 | 200 | 106,72 |
| 110 | 58,20 | 210 | 112,30 |
| 120 | 63,36 | 220 | 118,09 |
| 130 | 68,73 | 230 | 123,67 |
| 140 | 74,10 | 240 | 129,34 |
| 150 | 79,46 | 250 | 135,14 |
| 160 | 84,83 | 260 | 140,93 |
| 170 | 90,19 | | |

Die geringen Differenzen, welche sich zwischen diesen Zahlen und jenen der MEISSL'schen Tabelle zeigen, erklären sich durch die kleinen Abweichungen der befolgten Arbeitsweisen (BAUMANN, Z. 40, 778).

Bei einer Kochdauer von 15 Minuten ergiebt sich als Beziehung zwischen den mg gefundenen Kupfers ($x$) und den mg Invertzuckers ($y$) die Gleichung:

$$y = -8{,}368537 + 0{,}55346\,x + 0{,}00003216\,x^2.$$

Einer auf Grund derselben berechneten Tabelle sind folgende Werthe entlehnt:

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$ = | 25 | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 | 175 | 200 | 225 | 250 | 275 | 300 |
| $y$ = | 8,3 | 19,4 | 33,3 | 47,3 | 61,3 | 75,4 | 89,5 | 103,6 | 117,7 | 132,0 | 146,4 | 160.6 |
| $x$ = | 325 | 350 | 375 | 400 | | | | | | | | |
| $y$ = | 175,0 | 189,4 | 203,8 | 218,2. | | | | | | | | |

Statt das Kupferoxydul zu Kupfer zu reduciren, kann man es auch durch Oxydation im Platintiegel in Kupferoxyd überführen und dieses wägen; die weiter oben angeführten Vorsichtsmaassregeln PRAGER's (Z. ang. 1894, 520) sind auch in diesem Falle zu befolgen.

Die SOLDAINI'sche Lösung, die qualitativ, wie gegen Traubenzucker so auch gegen Invertzucker äusserst empfindlich ist, so dass man selbst 0,0014 g des letzteren mit 50 ccm derselben noch sicher nachweisen kann (DEGENER und SCHWEITZER, Z. 36, 183; PREUSS, Z. 38, 722), ist von BODENBENDER und SCHELLER (Z. 37, 138) auch zur quantitativen Bestimmung empfohlen worden, und zwar sollten 50 mg Invertzucker stets genau 141 mg Kupfer entsprechen. Wie indess HERZFELD (Z. 38, 630; 40, 185), sowie PREUSS (Z. 38, 722) nachwiesen, findet beim Arbeiten mit dem nach BODENBENDER und SCHELLER bereiteten, und auf das spec. Gew. 1,181 verdünnten Reagens, in der von SOXHLET empfohlenen Weise, keine solche directe Proportionalität statt, vielmehr be-

steht zwischen Kupfer ($x$) und Invertzucker ($y$) die Beziehung: $y = 11,93136 + 2,31398\,x - 0,000796\,x^2$; da es ferner schwierig ist, eine Lösung von constanter Concentration herzustellen, die Concentration aber ebenso wie der Kupfer- und Alkali-Gehalt, und wie die Kochzeit, das Reductionsverhältniss stark beeinflusst (sogar stärker wie das der FEHLING'schen Lösung), so kann der Vorschlag von BODENBENDER u. SCHELLER nicht empfohlen werden. Mit SOLDAINI'schem Reagens vom spec. Gew. 1,1789, das nach der späteren Vorschrift SCHELLER's bereitet war (D. Z. 14, 1098), fand PREUSS (Z. 40, 19), bei 10 Minuten Kochdauer, zwischen Kupfer ($y$) und Invertzucker ($x$) als Beziehung: $y = 2,2869 + 3,299\,x - 0,004101\,x^2$, doch liefert diese Gleichung nach SCHELLER (Z. 40, 52) ungenaue Ergebnisse. Die nach STRIEGLER dargestellte SOLDAINI'sche Lösung zeigt ebenfalls keinen constanten Reductionswerth (Z. 39, 773) und ist zur Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker geeigneter, als zur Bestimmung von Invertzucker für sich allein (Z. 40, 964).

Die Lösung von OST (B. 23, 1035 und 3003; Z. 40, 361 und 41, 97) giebt bei der gewichtsanalytischen Bestimmung, durch Erhitzen von 50 ccm mit 25 ccm der Invertzuckerlösung zum Sieden (binnen 5 Minuten) und ferneres 6 bis 10 Minuten langes Kochen, innerhalb weiter Grenzen genaue Resultate, da 1 mg Invertzucker 3,4 mg Kupfer als Oxydul niederschlägt, während bei Benutzung der FEHLING'schen Lösung nur etwa 2 mg ausfallen, und daher alle Abänderungen der Arbeitsweise schon merkliche Fehler verursachen können. Hat man reine Lösungen zu untersuchen, so genügt für 50 mg Invertzucker 6 Minuten, für 25 bis 50 mg 6 bis 10 Minuten Kochzeit, wobei das Verhältniss 1 : 3,4 constant bleibt; sind weniger als 25 mg vorhanden, so erhält man schon weniger Kupfer, und bei nur 10 bis 15 mg bildet sich bereits ein Kupferoxydrand, und die Bestimmung wird ungenau; in solchen Fällen wendet man die verdünntere, $^1/_5$-normale OST'sche Lösung an, von der 100 ccm, mit 50 ccm Invertzuckerlösung 5 Minuten gekocht, durch nur 40 mg Invertzucker noch völlig entfärbt werden, und aus der 20 bis 25 mg Invertzucker fast constant für je 1 mg Zucker 2,4 mg Kupfer reduciren. Mittelst der Normallösung findet man, bei 10 Minuten Kochzeit:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mg Kupfer: | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 |
| mg Invertzucker: | 15,2 | 18 | 20,8 | 23,7 | 26,6 | 29,9 | 32,4 | 35,3 | 38,2 |
| mg Kupfer: | 140. | 150 | 160 | 170 | 180 | 190 | 200 | 210 | 220 |
| mg Invertzucker: | 41,1 | 44,0 | 47,0 | 50,0 | 53,0 | 56,0 | 59,1 | 62,4 | 65,8 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mg Kupfer: | 230 | 240 | 250 | 260 | 270 | 280 | 290 | 298,7 | — |
| mg Invertzucker: | 69,3 | 72,9 | 76,7 | 80,5 | 84,7 | 89,7 | 95,1 | 100,0 | — |

Maassanalytisch arbeitet man nie mit der verdünnten Lösung, die keine genügende Genauigkeit gewährt, sondern nur mit der normalen, von welcher 50 ccm, mit 25 ccm SOXHLET'scher Invertzuckerlösung kalt gemischt, zum Sieden erhitzt, und 10 Minuten mässig gekocht, eine wasserhelle Endlösung ergeben; 50 ccm Lösung, 298,7 mg Kupferlösung enthaltend, werden also gerade durch 100 mg Invertzucker vollkommen entfärbt.

Bei einer Prüfung je dreier Punkte der OST'schen Tabelle erhielt SCHMÖGER durchaus befriedigende Zahlen, und bezeichnet daher OST's Methode als für Invertzucker empfehlenswerth (Z. 41, 785; B. 24, 3610).

Eingedickter und überhitzter Invertzucker besitzt nach DEGENER (D. Z. 13, 28) wie ein verändertes Drehungs-, so auch ein verändertes Reductionsvermögen; nach HERZFELD (Z. 38, 630) und PREUSS (Z. 38, 722) gelingt es zwar, durch 15 Minuten langes Erwärmen mit 5 Volumprocenten Salzsäure vom spec. Gew. 1,188 am Wasserbade bei 70°, und unter stetem Umschütteln, das ursprüngliche Reductionsvermögen wiederherzustellen, doch setzt dies voraus, dass nicht durch tiefere Zersetzung schon dem Invertzucker ferner stehende reducirende Substanzen entstanden sind; da dies im Einzelfalle nicht leicht feststellbar ist, so bleibt daher bei derartigen Untersuchungen jedenfalls Vorsicht geboten. — Erwähnt sei auch, dass nach BORNTRAEGER (Z. ang. 1892, 333 und 1895, 103) die Gegenwart von Bleizucker oder Bleiessig in Invertzuckerlösungen (namentlich in verdünnteren) das Reductionsvermögen derselben vermindert, weshalb es stets nöthig ist, vor der Titration alles Blei mit Natriumphosphat oder Natriumsulfat (nicht mit Soda!) auszufällen.

Quecksilbermethoden. Die KNAPP'sche Quecksilberlösung wird von Invertzucker fast im selben Maasse wie von Glykose reducirt, indem 100 ccm derselben 200 mg Invertzucker in halbprocentiger und 199 mg in einprocentiger Lösung entsprechen, so dass 1 g Invertzucker in einprocentiger Lösung 502,5 ccm reducirt. Gegen SACHSSE's Lösung verhält sich dagegen der Invertzucker anders, indem 100 ccm dieser Lösung nur 269 mg in halbprocentiger, und 266 mg in einprocentiger Lösung entsprechen, so dass 1 g Invertzucker in einprocentiger Lösung 376 ccm reducirt.

c) Invertzucker neben Glykose.

Genaue Methoden zur Bestimmung von Invertzucker und Traubenzucker neben einander sind nicht bekannt; in ähnlicher Weise, wie bei der Fruktose erwähnt wurde, kann man die Ergebnisse der FEHLING'schen und SACHSSE'schen, oder der KNAPP'schen und SACHSSE'schen Methoden combiniren, und hätte, wenn man mit $F$, $S$, und $K$ die für 1 Vol. der Zuckerlösung verbrauchten ccm jener Lösungen, und mit $x$ und $y$ die gesuchten g Glykose und Invertzucker bezeichnet, die Gleichungen zu lösen:

$$210{,}4\,x + 202{,}4\,y = F, \quad \text{und} \quad 330{,}5\,x + 266{,}0\,y = S, \quad \text{bezw.}$$
$$330{,}5\,x + 266{,}0\,y = S, \quad \text{und} \quad 201{,}0\,x + 199{,}0\,y = K.$$

d) Invertzucker neben Dextrin.

Der Nachweis von Dextrin neben Invertzucker, der hauptsächlich für die Prüfung von Honig auf Zusatz von Stärkesyrup wichtig ist, lässt sich nach SIEBEN (Z. 34, 837) auf die Beobachtung gründen, dass ächter Honig bei der Vergährung einen optisch inactiven, weder direct, noch nach der Behandlung mit verdünnten Säuren reducirend wirkenden Rückstand hinterlassen soll, während der Gährungsrückstand des unreinen Stärkesyrups rechtsdrehend ist, und nach der Einwirkung überschüssiger FEHLING'scher Lösung neuerdings stark reducirend wirkt, sobald man ihn mit verdünnter Salzsäure kocht. Die Polarisation des Gährungsrückstandes, und die Bestimmung seines Reductionsvermögens nach der Behandlung mit Salzsäure gestattet 5 Proc. Stärkesyrup sicher nachzuweisen, die Zerstörung der Fruktose mit Salzsäure (wobei das Dextrin Glykose ergiebt, deren anfängliche Menge daher vermehrt erscheint) 10 Proc., und die Prüfung des vorher invertirten und mit etwas überschüssiger FEHLING'scher Lösung behandelten Honigs auf neuerliches Reductionsvermögen nach dem Erwärmen mit Salzsäure, jede noch so kleine Menge Stärkesyrup.

Hierbei ist jedoch zu erwähnen, dass, entgegen SIEBEN's Ansicht, zahlreiche Naturhonige vorkommen, welche, wie schon weiter oben angeführt wurde, beträchtliche Mengen Dextrine oder dextrinartiger Stoffe enthalten; auf diese ist SIEBEN's Methode natürlich unanwendbar, da jene Dextrine mehr oder weniger unvergährbar sind, und daher ebenfalls im Gährungsrückstande verbleiben.

Die optischen Methoden sind nach HERZFELD (Z. 37, 916) nur zum Nachweise grober Verfälschungen geeignet, und setzen

voraus, dass reiner, d. h. nicht durch Eindicken veränderter Invertzucker vorliege. Im Uebrigen sind die Verfahren für Nachweis und Bestimmung des Dextrins, wie sie bei Besprechung der Glykose aufgezählt wurden, ebenso auch in Gegenwart von Invertzucker anwendbar, ermangeln aber gleichfalls der wünschenswerthen Sicherheit und Genauigkeit.

## E. Die Sorbinose (Sorbose, Sorbin).

Vorkommen und Entstehung. Die Sorbinose wurde zuerst von PELOUZE (C. r. 34, 377) aus dem Safte der Vogelbeeren isolirt, welchen er 13 bis 14 Monate lang auf flachen Schüsseln der Gährung überlassen hatte; späteren Forschern gelang die Darstellung auf diesem Wege nicht, oder nicht regelmässig, und erst FREUND (M. 11, 560) wies nach, dass der Saft kein höheres spec. Gew. als 1,06 bis 1,09 haben dürfe, weil sonst die Schimmelpilze, welche vermittelst einer Oxydationsgährung die Entstehung der Sorbinose herbeiführen, nicht gedeihen, während bei genauer Einhaltung dieser Concentration binnen 10 bis 12 Monaten Krystallisation stattfindet, worauf man die Krystalle waschen, abpressen, und durch Umkrystallisiren reinigen kann.

Im Vogelbeersafte selbst ist die Sorbinose nach PELOUZE und BYSCHL (J. pr. I, 62, 504) nicht fertig gebildet enthalten, nach DÖBNER (B. 27, 345) kommt sie aber in kleiner Menge in ihm vor, sobald sich die Beeren gelb zu färben beginnen. DELFFS (B. 4, 799) vermuthete, sie entstehe unter Wasseraufnahme aus dem Aethyläther der Aepfelsäure, der bei der Gährung dieser, in den Vogelbeeren reichlich enthaltenen Säure, in grösserer Menge auftritt. Schon BOUSSINGAULT (C. r. 74, 939) hat jedoch darauf hingewiesen, dass die, unter dem Einflusse der Pilzvegetation Sorbinose liefernde Substanz, der d-Sorbit $C_6H_{14}O_6$ sei, der bereits im frischen Vogelbeersafte vorkomme, und als nächstes Reductionsproduct der Sorbinose angesehen werden könne. An der Richtigkeit dieser Anschauung ist um so weniger zu zweifeln, als es seither wirklich gelungen ist, Sorbinose in Sorbit überzuführen (siehe weiter unten), und diesen als identisch mit dem natürlichen d-Sorbit zu erweisen, der einen Bestandtheil z. B. fast aller Rosaceen bildet, und an sich linksdrehend, auf Boraxzusatz aber rechtsdrehend ist (VINCENT und DELACHANAL, C. r. 108, 147 und 354; 109, 676; 114, 486; MEUNIER, C. r. 108, 148; HITZEMANN und TOLLENS, B. 22, 148; FISCHER und STAHEL, B. 24, 2144).

Die Oxydation von Sorbit zu Sorbinose, welche VINCENT und DELACHANAL (C. r. 111, 51) mittelst Bromwasser, FREUND (M. 11, 560) mittelst Salpetersäure und Kaliumpermanganat versuchten, gelang bisher nicht; hingegen erhielt DAFERT bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure, im Rückstande von der Alkoholgährung der Fruktose einen Körper, den er, nach Drehungs- und Reductions-Vermögen, sowie den übrigen Eigenschaften nach, als Sorbinose zu betrachten geneigt war.

Formel. Die von PELOUZE aufgestellte Formel $C_6H_{12}O_6$ fand FISCHER (B. 20, 828) bestätigt, auch ist die, nach RAOULT's Methode bestimmte Moleculargrösse, die von dieser Formel verlangte (PATERNO und NASINI, B. 21, 2158). Die Constitution der Sorbinose scheint $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$ zu sein, d. h. sie ist eine der Fruktose isomere Ketose (KILIANI u. SCHEIBLER, B. 21, 3276), doch ist nach FISCHER (B. 27, 3220) auch die Formel $CH_2OH.CHOH.CO.(CHOH)_2.CH_2OH$ nicht ausgeschlossen; über die Configuration lässt sich zur Zeit Bestimmtes noch nicht angeben.

Physikalische Eigenschaften. Die Sorbinose bildet nach BERTHELOT (C. r. 45, 268) prachtvolle farblose, harte, rhombische Krystalle von sehr süssem Geschmacke, deren spec. Gew. bei 15° C. 1,654 beträgt; in kaltem und heissem Alkohol ist sie schwer, in Wasser dagegen leicht löslich (in $^1/_2$ Thle.), und die gesättigte Lösung zeigt bei 15° das spec. Gew. 1,372. Die Verbrennungswärme ist bei constantem Volum 3714,5 cal. für 1 g und 668,6 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 668,6 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 309,4 Cal. (STOHMANN u. LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305). Die Rotation fand BERTHELOT (A. ch. III, 35, 232), für eine Lösung von 0,2391 g in 0,7609 g Wasser, $\alpha_j = -35,97°$, und später für $c = 24$ $\alpha_j = -46,9°$, wobei die Temperatur keinen merklichen Einfluss ausübte. Nach WEHMER und TOLLENS (A. 243, 314) ergiebt eine Lösung von 4,9785 g zu 50 ccm $\alpha_D = -43,4°$. Beim Erhitzen schmilzt die Sorbinose unverändert, und erst bei 180° entsteht nach PELOUZE unter Wasserverlust Pyrosorbin $C_{32}H_{36}O_{15}$(?), eine amorphe, dunkelrothe, in Wasser, Alkohol und Säuren unlösliche, in Alkalien mit brauner Farbe lösliche Masse, die bei weiterer Temperatursteigerung caramelartige Zersetzungsproducte liefert.

Chemisches Verhalten. Durch Natriumamalgam wird Sorbinose in Sorbit (d-Sorbit) übergeführt (VINCENT und DELACHANAL, C. r. 111, 51); die Reduction verläuft nach FREUND

(M. 11, 571) sehr leicht, ergiebt jedoch den Sorbit, auch wenn man ihn mittelst seines krystallisirten Dibenzacetals nach der Vorschrift MEUNIER's (C. r. 108, 148) reinigt, zunächst in gallertartiger Form, die nur ausnahmsweise von selbst, in der Regel aber nur durch Berührung mit schon fertigen Krystallen, in die krystallinische übergeht.

Mittelst Chlor und Silberoxyd entsteht Glykolsäure (HLASIWETZ und HABERMANN, A. 155, 129); Bromwasser bewirkt innerhalb acht Tagen keine Veränderung (KILIANI und SCHEIBLER, B. 21, 3276). Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu inactiver Weinsäure, concentrirte (vom spec. Gew. 1,32) zu Rechtsweinsäure, Traubensäure, Oxalsäure und Aposorbinsäure (DESSAIGNES, A. Spl. 2, 242); diese ist eine zweibasische Säure $C_5H_8O_7$, krystallisirt in rhombischen Blättchen vom Schmelzp. 110°, die sich in 1,63 Thln. Wasser von 15°C. lösen, giebt ein in Wasser leicht lösliches, krystallisirtes, saures Ammoniumsalz $C_5H_7(NH_4)O_7$, ein in weissen Blättern krystallisirendes Kalksalz $C_5H_6CaO_7 + 4H_2O$, und die amorphen Verbindungen:

$$C_5H_6Ag_2O_7 \quad \text{und} \quad C_5H_4Pb_2O_7 + H_2O.$$

Möglicherweise ist die Aposorbinsäure identisch mit jener Trioxyglutarsäure, welche SCHEIBLER und KILIANI (B. 21, 3276) bei der Oxydation von Sorbinose mit 2 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,39 bei 35° in kleiner Menge erhielten, und für dieselbe Säure erklärten, die auch durch Oxydation von Arabinose und Rhamnose entsteht; die Eigenschaften stimmen jedoch nicht vollkommen überein, so z. B. fanden SCHEIBLER und KILIANI den Schmelzp. 127°, und die Identität ist daher jedenfalls noch fraglich.

Beim anhaltenden Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure giebt die Sorbinose etwas Lävulinsäure (TOLLENS u. WEHMER, B. 19, 708 und Z. 38, 442; WEHMER, Centr. 87, 476), auch wird eine kleine Menge Furfurol gebildet (TOLLENS, N. Z. 19, 159), und nach DÜLL (Chz. 19, 216), unter den für die d-Fruktose (siehe diese) angegebenen Bedingungen, auch ziemlich viel Oxymethyl-Furfurol; concentrirte Säuren wirken verkohlend. Bei der Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht, nach DESSAIGNES (a. a. O.), unter Abscheidung von Jod Mannit; KILIANI und SCHEIBLER (B. 21, 3280) erhielten leicht und vollständig ein Hexyljodür $C_6H_{13}J$, das durch Salpetersäure mit grosser Heftigkeit oxydirt, und durch Natriumamalgam zu einer amorphen, klebrigen, zähen Masse reducirt wurde, und vermuth-

lich mit jenem Jodüre identisch war, zu dem HITZEMANN und TOLLENS (B. 22, 1048) durch Reduction des d-Sorbits gelangten.

Alkalien zersetzen Sorbinose unter Gelbfärbung, die noch bei 0,002 Proc. des Zuckers deutlich bemerkbar sein soll; beim Erwärmen entsteht Caramel. Durch Kupferoxydhydrat wird Sorbinose sehr rasch und energisch, und beim Erwärmen auch schon in neutraler Lösung oxydirt, wobei viel Kohlensäure und Ameisensäure, eine Säure $C_3 H_4 O_6$ (Glycerinsäure?), und noch andere saure Substanzen gebildet werden (HABERMANN und HÖNIG, M. 5, 208).

Gährung. Mittelst gewöhnlicher Bierhefe beobachteten PELOUZE u. BERTHELOT keine, STONE u. TOLLENS (A. 249, 265; Z. 38, 1162) eine sehr langsame und unreine, vermuthlich von Spaltpilzen verursachte Gährung; von den durch FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) geprüften zwölf reinen Hefenarten vermochte keine einzige, die Sorbinose in Gährung zu versetzen. Bei einer Gährung mit Milchsäurefermenten erhielt BERTHELOT (A. ch. III, 50, 350) viel Milchsäure, etwas Buttersäure, und ein wenig Alkohol.

Verbindungen. Die Verbindungen der Sorbinose sind nur wenig untersucht worden.

Ein schön krystallisirtes Methyl-Sorbosid, das durch Hefen-Glykase und Emulsin nicht hydrolysirt wird, erwähnt FISCHER (B. 27, 3479).

Sorbinose-Mercaptale existiren nach FISCHER nicht (B. 27, 674).

Sorbinose-Resorcin gleicht völlig den analogen Verbindungen der anderen Zuckerarten (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1359).

Beim Erhitzen mit Weinsäure auf 100° entsteht eine Sorbitartrinsäure, die Kupferlösung reducirt, und ein wasserlösliches Kalksalz giebt (BERTHELOT); Blausäure wird mit grosser Leichtigkeit addirt, das Cyanhydrin ist aber nicht krystallinisch und höchst unbeständig (KILIANI u. SCHEIBLER, a. a. O.). Kalk, Baryt, Bleioxyd und Kupferoxyd werden reichlich gelöst, ebenso Kochsalz, womit ein in Würfeln krystallisirendes Doppelsalz anschiesst; auf Zusatz von ammoniakalischem Bleiessig fällt eine Bleiverbindung aus.

Das Osazon der Sorbinose, $C_{18} H_{22} N_4 O_4$, entsteht beim zweistündigen Erwärmen von 1 Thl. des Zuckers mit 3 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin, 5 Thln. krystallisirtem Natriumacetat, und 10 Thln. Wasser am Wasserbade, als rothes, beim Erkalten

erstarrendes Oel. Aus warmem Aceton mit Aether vorsichtig gefällt, krystallisirt es in kugeligen Aggregaten feiner gelber Nadeln, die bei 162° sintern, bei 164° schmelzen, und in kaltem Wasser, Benzol, Chloroform, und Aether fast unlöslich, in heissem Wasser etwas, und in heissem Alkohol und Aceton leicht löslich sind. In Eisessig gelöst zeigt das Osazon Linksdrehung, auch reducirt es FEHLING'sche Lösung, und wird durch starke Salzsäure in ein Oson verwandelt (FISCHER, B. 17, 579; FISCHER und TAFEL, B. 20, 821 und 2566; FISCHER, B. 21, 2631 und 22, 87). Von den Osazonen der d-Glykose und d-Gulose ist das Sorbinosazon, anfänglichen Vermuthungen entgegen, bestimmt verschieden.

Nachweis und Bestimmung. Die Sorbinose reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte, jedoch in unbekanntem Verhältnisse, und zeigt im Uebrigen fast alle Reductionserscheinungen der d-Fruktose; auch mit Resorcin und Salzsäure giebt sie die nämliche Farbenreaction wie diese (TOLLENS, Z. 41, 895). Bei der Osazonprobe nach MAQUENNE (C. r. 112, 799) scheidet 1 g Sorbinose 0,82 Osazon ab.

## F. Die Formose.

Entstehung. Die Condensation des Formaldehydes zu Formose wurde zuerst von Löw beobachtet (J. pr. II, 33, 321; N. Z. 16, 213), der in ihr die erste, zur Synthese einer Zuckerart führende Reaction erblickt; sie gelingt nicht unter dem Einflusse der Säuren oder Neutralsalze, sondern nur unter jenem der starken Basen und der alkalischen Salze, z. B. Kalk, Baryt, Kali, Natron, Magnesia, Kaliumbicarbonat, Kaliumbisulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumsilicat, Teträthylammoniumhydroxyd, Bleiessig, Bleioxyd, u. s. f.; beim Erwärmen wirken aber auch gewisse schwächer alkalische Verbindungen condensirend, z. B. Kaliumcarbonat, sowie, vermuthlich infolge intermediärer Oxyd- oder Hydroxyd-Bildung, fein vertheiltes Zink, Zinn, Eisen, und Blei (nicht aber Kupfer und Quecksilber); Temperaturen, die sich dem Siedepunkte des Wassers nähern, sind aber zu vermeiden, weil bei diesen bereits weitere Zersetzungen stattfinden. Kali und Natron wirken stärker, Baryt und alkalische Magnesialösung schwächer condensirend als Kalkmilch; Kochsalz erhöht, Natriumacetat, Kaliumnitrit, Eisen, Zinn, und Kupfer schwächt den Eingriff der letzteren (Löw, B. 21, 271 und 22, 470; Z. 36, 677). Die Condensation selbst, als deren

Product stets auch viel Ameisensäure und etwas Methylalkohol auftreten, erfolgt nach Löw (B. 22, 470) vermuthlich derartig, dass der Formaldehyd H . COH, in Gestalt seines Hydrates $CH_2<^{OH}_{OH}$ zunächst Verbindungen mit den Basen eingeht, z. B.:

$$2\,CH_2<^{OH}_{OH} + Ca<^{OH}_{OH} = 2\,H_2O + Ca<^{O.CH_2OH}_{O.CH_2OH},$$

welche sich in umgelagerter Gestalt weiter mit Formaldehyd umsetzen:

$$CH_2OH.CHOH.O.CaOH + CH_2<^{OH}_{OH}$$
$$= H_2O + CH_2OH.CHOH.O.Ca.O.CH_2OH,$$
$$CH_2OH.(CHOH)_2.O.CaOH + CH_2<^{OH}_{OH}$$
$$= H_2O + CH_2OH.(CHOH)_2.O.Ca.O.CH_2OH$$

u. s. w.,

bis schliesslich $C_6H_{12}O_6$, Formose, resultirt.

Dieser Vorgang ist jedoch, wie Untersuchungen von FISCHER (B. 21, 988; 22, 359) und von Löw selbst (B. 21, 271 und 22, 478; Z. 39, 839) bewiesen, nicht so einfacher und einheitlicher Natur, als anfangs angenommen wurde, vielmehr scheint das, nach Löw's ursprünglicher Vorschrift gewonnene Rohproduct, die sog. Rohformose, mindestens drei, vielleicht aber noch mehr Zuckerarten zu enthalten, welche vermittelst ihrer Osazone getrennt werden können, und deren Mengen, je nach den Bedingungen, unter denen die Condensation stattfand, variiren. Nach Löw (a. a. O.) sind in der Regel 75 bis 86 Proc. eigentliche Formose vorhanden (und zwar desto mehr, je leichter und rascher die Reaction erfolgte), 16 bis 20 Proc. Pseudo- oder β-Formose, und 3 bis 4 Proc. der sog. Methose (s. die letztere weiter unten).

Darstellung. Zur Darstellung der Formose lässt man Formaldehyd in 3,5- bis 4 procentiger Lösung mit etwas überschüssiger Kalkmilch unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde stehen, filtrirt, und überlässt dann die mit Kalk gesättigte Flüssigkeit 5 bis 6 Tage sich selbst, wobei die Condensation erfolgt; man soll nur ganz reine und farblose Lösungen verarbeiten, und auch die Einwirkung des Kalkes rechtzeitig unterbrechen, um Zersetzungen und Gelbfärbung zu vermeiden (Löw, J. pr. II, 33, 321; 37, 203). Man neutralisirt nun mit Oxalsäure, dampft bei ganz schwach saurer Reaction ein, fällt durch mehrstündiges Er-

wärmen mit 1 Vol. starkem Alkohol den ameisensauren Kalk, verdunstet das Filtrat, löst den Syrup in Alkohol, und fällt mit Aether; den aus Formose und Calciumformiat bestehenden Niederschlag löst man in Wasser, fällt den Kalk in der Kälte genau mit Oxalsäure, concentrirt vorsichtig im Vacuum, und zieht die Ameisensäure mittelst Alkohol-Aether aus. Zur weiteren Reinigung stellt man nach FISCHER (B. 21, 988), sowie FISCHER und PASSMORE (B. 22, 359), aus der so gewonnenen Rohformose am besten die Osazone dar, indem man den Syrup mit überschüssigem Phenylhydrazin einige Stunden am Wasserbade kocht, und die ausfallende krystallinische Masse mit Wasser auswäscht, und mehrmals mit kaltem Benzol auslaugt, worauf sie als gelbes Pulver vom Schmelzp. 100 bis 110° hinterbleibt. Schüttelt man nun mit viel Aether aus, löst den Rest in heissem Essigäther, lässt erkalten, filtrirt von dem hierbei Ausgeschiedenen ab, und concentrirt, so erhält man das Formosazon, d. i. das Osazon der eigentlichen Formose; das Ausgeschiedene besteht nach LÖW aus dem Osazone der $\beta$-Formose, nach FISCHER ist es aber noch ein Gemenge mindestens zweier Osazone $C_{17}H_{20}N_4O_3$ und $C_{14}H_{22}N_4O$, welches letztere vielleicht das der $\beta$-Formose sein kann; endlich zieht heisser Alkohol aus dem, mit Wasser ausgekochten Rohosazone noch das Osazon der sog. Methose aus (s. unten). Die Trennung dieser Osazone lässt sich auch dadurch erreichen, dass man das krystallinische, durch Auslaugen mit kaltem Benzol gereinigte Rohproduct mit viel Wasser auskocht, wobei das Formosazon gelöst wird, und den Rest mit kochendem absolutem Alkohol behandelt, welcher das $\beta$-Formosazon aufnimmt, das Osazon der sog. Methose aber ungelöst zurücklässt. Aus den Osazonen kann man nach FISCHER's Methode die einzelnen Zucker regeneriren, hat aber allerdings dabei nicht die Gewissheit, dieselben Isomeren zurückzugewinnen, von denen man ausging.

Physikalische Eigenschaften. Die nach der ursprünglichen Vorschrift LÖW's (J. pr. II, 33, 321 und 37, 203; N. Z. 16, 213 und 20, 144) dargestellte Formose ist ein gelblicher, sehr süsser, optisch inactiver, stark reducirender, durch Wärme sehr leicht zersetzbarer Syrup, der vorsichtig bei 70° getrocknet eine feste amorphe, gelbliche Masse ergiebt. Die Zusammensetzung der Formose ist $C_6H_{12}O_6$ (LÖW, a. a. O.; WEHMER, Bot. Ztg. 1887, 44), und dieser entspricht auch die nach RAOULT's Verfahren bestimmte Moleculargrösse (KLOBUKOW, Z. Ph. 5, 28); ihre Constitution wird nach LÖW durch die Formel $CH_2OH.CO.(CHOH)_4$

$.CH_2OH$ dargestellt, aus welcher die Ketosen-Natur der Formose unmittelbar ersichtlich ist (B. 22, 478; Z. 39, 839). Beim Erwärmen zersetzt sich die Formose sehr leicht, und geht schon oberhalb 90° langsam, und bei 110 bis 120° sehr rasch in dunkel gefärbte Zersetzungsproducte über, unter denen sich nach Löw (B. 20, 3039), angeblich auch Methylenitan $C_6H_{10}O_5$ befinden soll (s. weiter unten). In Wasser und Alkohol, auch absolutem, ist die Formose leicht, in wasserhaltigem Alkoholäther etwas, in Aether aber gar nicht löslich.

Chemisches Verhalten. Durch Wasserstoff wird Formose in einen nicht reducirenden Syrup übergeführt; ein Theil desselben ist in absolutem Alkohol löslich, und hinterbleibt nach dem Trocknen bei 100° als Mannitan-ähnliche Masse $C_6H_{12}O_6$ (?). Brom wirkt nur langsam ein, und oxydirt zu Oxalsäure und Trioxybuttersäure (?). Concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure verkohlen die Formose; die verdünnten Säuren liefern beim anhaltenden Kochen rasch und sehr leicht grosse Mengen Humusstoffe (30 Proc. und mehr) und viel Ameisensäure, jedoch keine Lävulinsäure (WEHMER, B. 20, 2614), an deren Stelle aber Furfurol in grösserer Menge auftritt (Löw, B. 20, 3039). Bei dreistündigem Kochen mit Salzsäure von 7,5 Proc. wird Formose schon vollständig zersetzt, ihre Beständigkeit ist also eine auffällig geringe; dies zeigt sich auch den Oxydationsmitteln gegenüber, indem Salpetersäure, Chromsäure, und Kaliumpermanganat, selbst bei starker Verdünnung rasch völligen Zerfall bewirken, als dessen Product nur Oxalsäure fassbar ist. Gegen Alkalien ist die Formose ebenfalls sehr empfindlich, und wird von ihnen schon in der Kälte leicht unter Bräunung zersetzt; beim Kochen mit Alkalien entsteht Milchsäure und, nach Löw's Angabe, eine der Saccharinsäure analoge Säure, deren Lakton identisch mit dem Methylenitan $C_6H_{10}O_5$ sein soll.

Als Methylenitan bezeichnete zuerst BUTLEROW (C. r. 53, 143) eine beim Kochen von Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ (polymerem Formaldehyd) mit Kalkwasser erhaltene süsse Substanz, die nach MAQUENNE (Bl. II, 37, 398) mit den anscheinend zuckerartigen Körpern identisch ist, deren Entstehung aus Wasserstoff und Kohlenoxyd, oder Sumpfgas und Kohlensäure, unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladung, bereits THÉNARD, DÖBEREINER, BERTHELOT, und BRODIE wahrgenommen hatten. Sie bildet sich angeblich ferner bei der Elektrolyse des Glycerins mit Kohlen- oder Platin-Elektroden (BARTOLI und PAPASOGLI, G. 13, 287), beim

Kochen von Oxymethylen mit Alkalien oder Magnesia (TOLLENS, B. 16, 919; A. 206, 226), und bei der Condensation von Formaldehyd mit Kaliumcarbonat, Kaliumbicarbonat, Kaliumformiat, Kaliumphosphat, u. s. f., insbesondere bei höherer, 100° benachbarter Temperatur (KOPP und MICHAËL, Am. 5, 182; LÖW, Z. 36, 677). TOLLENS sowie LÖW beschreiben hingegen das Methylenitan als einen gelben, sehr bitteren Syrup, der bei 100° zu einem amorphen Gummi $C_6H_{10}O_5$ eintrocknet, und nicht wieder in Formose zurückverwandelt werden kann; es löst sich in absolutem Alkohol und zum Theil auch in Aether, ist optisch inactiv, vermag nicht zu gähren, und zeigt ein Reductionsvermögen, das etwa $^1/_4$ so gross wie jenes des Traubenzuckers ist, und durch Erwärmen mit verdünnten Säuren nicht vermehrt wird. Beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht keine Lävulinsäure, sondern nur Milchsäure; die Reduction mit Jodwasserstoff führt zu einem hochsiedenden, nicht näher untersuchten Jodide. Calciumcarbonat wird in der Kälte nicht verändert, beim Kochen aber unter Kohlensäureentwickelung reichlich gelöst (LÖW, J. pr. II, 33, 321).

Nach FISCHER sind jedoch die Angaben, die TOLLENS u. LÖW über die Eigenschaften des Methylenitans gemacht haben, völlig unzutreffend; Methylenitan und Formose sind nach FISCHER im Wesentlichen ein- und dasselbe, auch ist die von BUTLEROW gegebene Beschreibung die richtige, und es muss deshalb auch dieser Forscher, und nicht LÖW, als der Entdecker der Zuckersynthese durch Condensation von Formaldehyd anerkannt werden. Dass das sog. Methylenitan LÖW's in Wirklichkeit die Zuckerart Formose darstellt, oder wenigstens vorwiegend enthält, erhellt auch aus der Thatsache, dass, entgegen LÖW's Behauptung, der betreffende süsse (nicht bittere!) Syrup mit Phenylhydrazin Formosazon ergiebt (FISCHER, B. 21, 988).

Gährung. Der alkoholischen Gährung mit Hefe ist die Formose unfähig, von gewissen, im Heu vorkommenden Spaltpilzen wird sie aber leicht vergohren, und liefert dabei viel Milchsäure, und etwas Bernsteinsäure. Penicillium glaucum und andere Schimmelpilze vergähren sie ebenfalls, und der nach dem Aufhören der Gährung verbleibende Rest der Lösung ist schwach rechtsdrehend, weshalb man vermuthen kann, dass die Formose vielleicht, ähnlich wie die inactive Glykose oder Fruktose, aus zwei Componenten von gleichem aber entgegengesetztem Drehungsvermögen besteht (LÖW, a. a. O.).

Verbindungen. Eine Formylverbindung der Formose entsteht nach Löw (J. pr. II, 33, 321) beim Erwärmen mit Ameisensäure am Wasserbade, ein amorphes, in Benzol unlösliches Monacetat(?) und ein gelbes, amorphes, sehr bitteres, in Benzol lösliches, in kaltem Wasser fast unlösliches Triacetat(?), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Blausäure wird unter starker Wärmeentwickelung angelagert, das entstehende Cyanhydrin, bezw. die Carbonsäure ist aber schwer fassbar, und wird bei der Reduction mit Jodwasserstoff völlig verkohlt (Löw, B. 20, 141).

Mit alkoholischem Kali, Natron; oder Baryt versetzt, liefert die Formose in alkoholischer Lösung weisse, flockige, in Wasser leicht lösliche Niederschläge, z. B. $C_6H_{12}O_6 . BaO$; ammoniakalischer Bleiessig fällt, besonders auf Zusatz von Alkohol, die Verbindungen $C_6H_{10}PbO_6$ und $C_6H_8Pb_2O_6$, als weisse, in viel Wasser lösliche, beim Kochen damit aber unter Gelbfärbung zerfallende Massen. Ein krystallisirtes Doppelsalz mit Chlornatrium ist ebenfalls bekannt.

Durch drei- bis vierstündiges Kochen einer Formoselösung mit überschüssigem Phenylhydrazin am Wasserbade erhält man das Formosazon, das Löw anfangs als $C_{18}H_{22}N_4O_3$, später, Fischer's Befunden gemäss (B. 21, 988; 22, 359), als $C_{18}H_{22}N_4O_4$ betrachtete. Es krystallisirt in feinen gelben Nadeln, die nach Löw bei 122° schmelzen, nach Fischer aber in reinem Zustande erst bei 133° sintern, während der Schmelzp. bei 144° liegt; merkwürdigerweise beobachtete indessen auch Löw (B. 21, 171), bei 20- bis 30stündigem Erwärmen der alkoholischen Osazonlösung am Wasserbade, nach dem Fällen mit Wasser, als Schmelzp. des Präparates 148°, ist aber geneigt, dies einer Umlagerung in das Osazon der β-Formose zuzuschreiben, dessen Schmelzp. er jedoch ursprünglich (J. pr. II, 34, 51) mit 123°, und erst später mit 148° angab (B. 21, 271). Diese Verhältnisse bedürfen daher jedenfalls einer nochmaligen genaueren Untersuchung. — Das Osazon löst sich in 300 Thln. siedendem Wasser (Fischer, a. a. O.), leicht in heissem Alkohol und Essigäther, sehr leicht in Aether, wenig jedoch in Benzol und Toluol; es wirkt reducirend, wird von wässerigen Alkalien nicht angegriffen, von starken Säuren aber rasch gelöst, und beim Erhitzen verkohlt; bei gemässigter Behandlung mit Salzsäure lässt sich ein Oson darstellen (Fischer, B. 22, 87).

Nachweis. Fehling'sche Lösung, Wismuthnitrat, Eisenchlorid, Blutlaugensalz, Quecksilbersalze, Goldchlorid, ammo-

niakalische Silberlösung, u. s. f., werden von Formose energisch, und meist schon in der Kälte reducirt. Dasselbe gilt für alkalische Lösungen von Pikrinsäure, indigosulfosaurem Natrium, Diazobenzolsulfosäure, u. s. w.; mit Resorcin und Salzsäure erhält man eine tiefrubinrothe Färbung, mit Pyrogallol rothe harzige Flocken, und mit Diphenylamin eine braunviolette bis braunrothe Lösung. Rosanilinschweflige Säure wird nicht verändert. Keine dieser Reactionen ist für Formose charakteristisch (Löw, a. a. O.).

Das Reductionsvermögen gegen FEHLING'sche Lösung beträgt etwa 90 Proc. von dem des Traubenzuckers; 10 ccm dieser Lösung, mit 40 ccm Wasser verdünnt, erfordern zur völligen Reduction 0,053 g der bei 70° getrockneten Formose.

## G. Die Methose.

Ausser auf die, schon bei Beschreibung der Formose erwähnte Weise, bildet sich die sog. Methose (bis zu 20 Proc.) auch bei zwölfstündigem Erwärmen einer Lösung von 40 g Formaldehyd in 4 Litern Wasser mit 0,5 g Magnesia, 2 bis 3 g Magnesiumsulfat und 350 bis 400 g granulirtem Blei auf 60° (Löw, Chz. 13, 285; B. 22, 470), sowie durch Condensation von Formaldehyd mit alkalisch reagirender, Bleioxyd-haltiger Magnesiumsulfat-Lösung (Löw, L. V. 41, 131; N. Z. 29, 174).

Die reine, aus dem Osazone regenerirte Methose ist ein gelblicher Syrup, hat die Formel $C_6H_{12}O_6$, die auch durch die Bestimmung der Moleculargrösse bestätigt wird (KLOBUKOW, Z. Ph. 5, 28), und ist nach allen ihren Reactionen eine Ketose. Methose schmeckt rein süss, wirkt stark reducirend, und wird von Hefe vollständig zu Alkohol und Kohlensäure vergohren; anhaltendes Kochen mit Salzsäure zerstört sie gänzlich. Das Osazon, nach Löw $C_{18}H_{22}N_4O_5$, nach FISCHER (B. 21, 988; 22, 359) $C_{18}H_{22}N_4O_4$, krystallisirt in gelben Sternen vom Schmelzp. 204 bis 206°, und löst sich nicht in Aether, wenig in heissem, und noch weniger in kaltem absolutem Alkohol (10 ccm davon nehmen binnen 24 Stunden 0,011 mg auf).

Die von FISCHER (B. 23, 386 und 2127) auf Grund der vollkommenen Uebereinstimmung der Osazone behauptete Identität von Methose und i-Fruktose ($\alpha$-Akrose) sollte nach Löw nicht zutreffen. Er nahm nämlich an, jedes Osazon vermöge aus vier zugehörigen Zuckern, zwei Aldosen und zwei Ketosen hervorzugehen, und für das i-Glykosazon seien dies die i-Mannose und i-Glykose, sowie die i-Fruktose und i-Methose; falls also auch Methosazon

und i-Fruktosazon identisch wären, so spräche dies doch keinesfalls gegen die Existenz der Methose als selbstständige Zuckerart. Nach FISCHER ist jedoch diese Voraussetzung Löw's vollkommen irrig; jedem Osazone kann nur eine einzige Ketose entsprechen, und für das i-Glykosazon ist dies fraglos die i-Fruktose, so dass an deren Identität mit der sog. Methose gar nicht gezweifelt werden kann.

## III. Hexosen unbekannter Natur und Constitution.

Ausser den im Vorstehenden besprochenen Hexosen sind noch eine Anzahl anderer Zucker $C_6H_{12}O_6$ beschrieben worden, deren Natur und Constitution sich aber auf Grund der vorliegenden ungenügenden Angaben nicht beurtheilen lässt; im Nachfolgenden sollen nur die wichtigeren derselben in alphabetischer Reihenfolge angeführt werden, während z. B. auf die zahlreichen, angeblich aus Glykosiden erhaltenen, aber gar nicht, oder ganz mangelhaft charakterisirten Zucker, nicht eingegangen werden kann.

### a) In der Natur vorkommende Zucker.

1. Chondroglykose, $C_6H_{12}O_6$, soll, neben Ammoniak, aus dem Chondrin des Knorpelleimes (welcher vermuthlich eine Amidoverbindung derselben enthält) durch Einwirkung verdünnter Salzsäure abgespalten werden (BOEDEKER und DE BARY, Z. ch. 1867, 32); sie krystallisirt nur sehr schwierig, besitzt Linksdrehung ($\alpha_j = -45{,}8^0$, unabhängig von der Temperatur), wirkt reducirend, ist theilweise gährungsfähig und hinterlässt dabei einen noch stark reducirenden Rückstand, und giebt keine Kalkverbindung.

2. Crocose, $C_6H_{12}O_6$, wird nach QUADRAT (J. pr. I, 101, 65) und KAYSER, (B. 17, 2228) durch verdünnte Säuren und Alkalien, aus Crocin, dem gelben Farbstoffe, sowie aus Pikrocrocin, dem Bitterstoffe des Safrans abgespalten:

$$\underset{\text{Crocin}}{2\,C_{44}H_{70}O_{28}} + 7\,H_2O = \underset{\text{Crocetin}}{C_{34}H_{46}O_9} + \underset{\text{Crocose}}{9\,C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{Pikrocrocin}}{C_{38}H_{16}O_{17}} + H_2O = \underset{\text{Safranöl}}{2\,C_{10}H_{16}} + \underset{\text{Crocose.}}{3\,C_6H_{12}O_6}$$

Sie bildet schöne rhombische Krystalle, schmeckt sehr süss, löst sich leicht in Wasser, ist rechtsdrehend, und reducirt etwa halb so stark wie d-Glykose, indem 1 g Crocose 0,877 g Kupfer

abscheidet. FISCHER (B. 21, 989), der das Osazon der Crocose untersuchte, glaubt übrigens, dass dieselbe mindestens zu einem grossen Theile aus Traubenzucker bestehe; auch SCHUNCK u. MARCHLEWSKI erklären den Zucker aus Crocin und Pikrocrocin für d-Glykose (A. 278, 349), allerdings nur auf den Schmelzpunkt des Osazones hin.

3. Eukalyn, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Nach BERTHELOT (A. ch. III. 46, 66) sollte das Eukalyn, neben d-Glykose, bei der Hydrolyse einer als „Melitose" bezeichneten Zuckerart $C_{12}H_{22}O_{11}$ entstehen; er beschrieb es als dicken, wenig süssen, nicht gährungsfähigen, reducirenden, eine Rechtsdrehung $\alpha_j = +65^0$ besitzenden Syrup, der sich bei 110° bräunt, bei 200° vollständig zerfällt, von verdünnten Säuren nicht angegriffen wird, bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure liefert, und sich mit heissen Alkalien unter starker Bräunung zersetzt. SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 22, 1678 und 3118; N. Z. 23, 237) stellen die Existenz des Eukalyns in Abrede, und sind der Ansicht, dass eine Verwechselung mit der Melibiose vorliege (s. diese), welche bei theilweiser Hydrolyse der von ihnen für identisch mit Melitose erklärten Raffinose entstehe (s. diese). BERTHELOT bestreitet dies indessen auf das Bestimmteste (C. r. 103, 533; S. ind. 34, 631), giebt jedoch zu, dass die Melitose nicht bei der Hydrolyse Eukalyn liefere, sondern vielmehr eine lose, den Hydraten oder Alkoholaten analoge Verbindung von Eukalyn mit Raffinose sei. Digerirt man z. B. Baumwollsamkuchen mit Alkohol von 85 Proc., und dunstet den Alkohol vorsichtig ab, so krystallisirt aus dem Syrup diese, nunmehr Melitose genannte Verbindung, welche in Berührung mit Hefe nur theilweise vergährt, indem das Eukalyn unverändert zurückbleibt; wäscht man die Krystalle mit Wasser oder Alkohol, oder trägt man sie in siedenden Alkohol ein, so zerfällt die Melitose sofort in Eukalyn und Raffinose, welche letztere auskrystallisirt, während ersteres in der Mutterlauge gelöst bleibt; doch ist es nicht ausgeschlossen, dass sich, falls Krystalle und Mutterlauge in der Kälte längere Zeit in Berührung bleiben, beide Zuckerarten wieder zu Melitose vereinigen. Dass man beim Extrahiren von Baumwollsamen mit siedendem Alkohol kein Eukalyn, sondern nur Raffinose erhält, wäre nach dem Gesagten selbstverständlich, und würde die Misserfolge anderer Forscher erklären. Jedenfalls bedarf dieser Gegenstand noch weiterer Untersuchung.

4. Harnzucker. Ein Zucker $C_6H_{12}O_6$ wurde, neben Traubenzucker, im diabetischen Harne aufgefunden (LEO, Centr. 87, 193).

und in Form eines hellen Syrups, der bei 100° zu einer gelblichen amorphen Masse eintrocknet, isolirt; er zeigt Linksdrehung ($\alpha_D = -26{,}07^0$), ist unvergährbar, wird aus methylalkoholischer Lösung durch methylalkoholischen Baryt nicht gefällt, giebt mit ammoniakalischem Bleiessig einen weissen Niederschlag, liefert eine ölige Phenylhydrazin-Verbindung, und reducirt FEHLING'sche Lösung, jedoch weit schwächer als d-Glykose, indem 1 Mol. des Zuckers nur 2,012 Mol. Kupferoxyd zersetzt.

Ein zuerst von SALKOWSKI und JASTROWITZ (Centr. 92, 951) beobachteter Harnzucker ist keinesfalls mit jenem LEO's identisch, und war vermuthlich eine Pentose.

5. Hederose, $C_6H_{12}O_6$, entsteht nach HARTSEN (A. ph. III, 6, 299) und VERNET (C. r. 92, 360) aus dem, im Epheu enthaltenen Hedera-Glykoside: $C_{32}H_{54}O_8 + H_2O = C_{26}H_{44}O_6 + C_6H_{12}O_6$, krystallisirt in weissen Nadeln, ist stark rechtsdrehend ($\alpha_D = +98{,}88^0$), wirkt reducirend, und geht mit Hefe nicht in Gährung über.

6. Indiglucin. Das Glykosid des Indigos, das Indikan, soll bei der Hydrolyse, neben Indigo, einen süssen reducirenden syrupförmigen Zucker, das Indiglucin, liefern. Der Verlauf dieses, früher für ganz einfach gehaltenen Processes, ist nach neueren Forschungen von SCHUNCK und RÖMER (B. 12, 2311) ein sehr verwickelter, auch steht bisher weder die Formel des Indikans ($C_{26}H_{31}NO_{17}$ ?), noch die des Indiglucins ($C_6H_{12}O_6$, $C_6H_{10}O_5$, $C_6H_{10}O_6$ ?) fest. Nach LOOKEREN (L. V. 45, 195) scheint aber selbst die Existenz dieses letzteren zweifelhaft, und das sogen. Indiglucin ist mit dem Traubenzucker identisch.

7. Lokaose. Das sogenannte chinesische Grün, ein aus den Rinden verschiedener Rhamnusarten bereiteter Farblack, zerfällt bei der Hydrolyse in Lokaëtin und Lokaose: $C_{42}H_{48}O_{27} = C_{36}H_{36}O_{21} + C_6H_{12}O_6$; dieser Zucker krystallisirt in kleinen Nadeln, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, ist optisch inactiv, und reducirt Goldchlorid und FEHLING'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher aber beim Kochen, wobei 1 g Zucker 0,954 g Kupfer abscheidet (KAYSER, B. 18, 3417).

8. Paraglykose. Diese Zuckerart soll nach JODIN (C. r. 53, 1252) bei der, vermuthlich durch eine Torulacee verursachten sog. weinigen Gährung des Rohrzuckers entstehen (siehe diesen); sie hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, bei 100° getrocknet $C_6H_{12}O_6$, ist amorph, zerfliesslich, rechtsdrehend ($\alpha_j = +40^0$), und reducirt FEHLING'sche Lösung etwa so stark wie Milchzucker.

9. Phlorose, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, soll neben Phloretin, bei der Hydrolyse des, in den Wurzelrinden verschiedener Rosaceen vorhandenen Glykosides Phloridzin entstehen: $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_6$. Sowohl STAS (A. 30, 200) als SCHMIDT (A. 119, 92) erklärten sie für identisch mit d-Glykose, während sie nach HESSE (A. 176, 114 und 192, 144) sich dadurch von dieser unterscheidet, dass sie schon bei 74° schmilzt, kein Anhydrid zu bilden vermag, und ein geringeres Drehungsvermögen besitzt, nämlich bei $c = 3, 6, 8$ und $10{,}52$ $\alpha_D = +40{,}9$, $40{,}08$, $39{,}0$, $39{,}7$; im Uebrigen ist sie aber der d-Glykose sehr ähnlich, und krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich in Wasser, heissem Alkohol, und Methylalkohol leicht auflösen. RENNIE (N. 55, 279). FISCHER (B. 21, 988), sowie SCHUNCK und MARCHLEWSKI (B. 26, 942), konnten HESSE's Angaben nicht bestätigen, sondern fanden Phlorose und d-Glykose nach Schmelzpunkt, Rotation, Reductionsvermögen, und Osazon vollkommen übereinstimmend; HESSE (A. 277, 302) hielt diese Beobachtungen nicht für ausreichend, da die Phlorose bei längerem Aufbewahren, unter dem Einflusse von Pilzvegetationen, und unter anderen wenig bekannten Umständen, in Traubenzucker übergehen können soll. SCHUNCK und MARCHLEWSKI fanden aber auch diese Angabe nicht zutreffend, da frisch dargestellte Phlorose ebenfalls alle Eigenschaften der reinen d-Glykose zeigte (A. 278, 349). — Wie andere verwandte Glykoside wird auch Phloridzin leicht durch Emulsin, nicht aber durch Invertin gespalten (FISCHER, B. 27, 2985).

10. Scammonose. Dieser, in mancher Hinsicht der Mannose verwandte Zucker entsteht bei der Spaltung des Glykosides der Scammonia-Winde:

$$\underset{\text{Scammonin}}{C_{98}H_{156}O_{42}} + 8\,H_2O = \underset{\text{Scammonol}}{2\,C_{16}H_{30}O_3} + \underset{\text{Valeriansäure}}{4\,C_5H_{10}O_2} + \underset{\text{Scammonose.}}{6\,C_6H_{12}O_6}$$

Er ist nicht krystallinisch, zeigt Rechtsdrehung ($\alpha_D^{19} = +17{,}78°$), gährt mit Hefe, reducirt FEHLING'sche Lösung, von der 1 ccm 0,00763 g Zucker entspricht, giebt ein in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 191° krystallisirendes Osazon, und ein weisses, pulverförmiges, bei 63° schmelzendes, in Aether lösliches Pentabenzoat (KROMER, Centr. 93, 311). Der nämliche Zucker scheint auch im Ipomoeïn, dem Glykoside von Convolvulus panduratus enthalten zu sein:

$$\underset{\text{Ipomoeïn}}{C_{78}H_{132}O_{36}} + 10\,H_2O = \underset{\text{Ipomeolsäure}}{2\,C_{10}H_{32}O_3} + \underset{\beta\text{-Methylcrotonsäure}}{2\,C_5H_8O_2} + \underset{\text{Scammonose:}}{6\,O_6H_{12}O_6}$$

er bildet eine amorphe, hellbraune, stark hygroskopische Masse, ist reducirend und gährungsfähig, und liefert ein krystallisirtes Osazon vom Schmelzp. 198° (KROMER, Centr. 93, 428).

Mit dem Scammonin ist nach POLECK (A. ph. III, 232, 315) das Jalapin identisch, und giebt daher vermuthlich bei der Hydrolyse den nämlichen Zucker. KROMER (Centr. 94, 634) fand diesen amorph, und erhielt mit Brom eine amorphe Säure von der Formel einer Glykonsäure, deren Kalksalz ebenfalls nicht krystallisirte; nach TAVERNE (Centr. 94 b., 760 und 95, 56) ist der Zucker jedoch entweder mit Traubenzucker identisch, oder besteht wenigstens zu einem grossen Theile aus ihm.

11. **Skimminose**, $C_6H_{12}O_6$, entsteht nach EYKMAN (B. 17, R. 441) neben Skimmotin, bei der Hydrolyse des Skimmins, eines Bestandtheiles gewisser japanesischer Rautenarten: $C_{15}H_{16}O_8 + H_2O = C_9H_6O_3 + C_6H_{12}O_6$; sie ist krystallisirt, und zeigt schwache Rechtsdrehung, $\alpha_D = +24^0\ 5'$.

12. **Solanose**, $C_6H_{12}O_6$, wird beim Zerfalle des Solanins, eines in den Kartoffeln und in anderen Solanum-Arten vorkommenden Glykosides $C_{42}H_{75}NO_{15}$ (?) abgespalten; sie bildet weisse Krystalle vom Schmelzp. 199°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, besitzt Rechtsdrehung ($\alpha_D^{20} = +28,6^0$), liefert ein in Alkohol lösliches krystallisirtes Osazon vom Schmelzp. 199°, und giebt bei der Oxydation weder Zucker- noch Schleimsäure (LIEBEN, Chz. 13, 781; FIRBAS, M. 10, 554). Hiernach kann die Solanose nicht mit dem Traubenzucker identisch sein, wie ZWENGER und KIND annahmen (A. 118, 129).

13. **Tabakose** findet sich nach ATTFIELD (B. 17, R. 69) in den Tabakslaugen vor, ist bisher nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen worden, und zeigt keine, oder nur eine sehr geringe Rotation. BEHRENS fand in den Tabaksblättern nur Traubenzucker, und vielleicht etwas Rohrzucker vor (Centr. 94, 429).

14. **Tewfikose** soll zu 5 bis 6 Proc. in der Milch der ägyptischen Büffelkuh vorkommen; sie bildet weisse Krystalle, zeigt $\alpha_D = +48,7^0$ und reducirt FEHLING'sche Lösung, jedoch etwa ein Viertel schwächer als Traubenzucker (PAPPOL und RICHMOND, Chz. 14, 1124).

15. **Weinzucker.** Manche Naturweine enthalten nach MALBOT (Bl. III, 11, 87, 176, 413) einen nicht direct vergährbaren Zucker, der erst durch mehrstündiges Kochen mit Säuren zersetzt wird, nicht reducirend wirkt, und nach einigen Monaten voll-

ständig in Mannit, bei Gegenwart von schwefliger Säure aber in Traubenzucker übergehen soll.

## b) Synthetische Zucker.

### A. Die β-Akrose.

Die β-Akrose selbst ist bisher nicht bekannt. Ihr Osazon entsteht, wie bereits berichtet wurde, in sehr kleiner Menge (1 Proc.) zugleich mit jenem der α-Akrose (i-Fruktose), und geht beim Ausziehen des Rohproductes mit Aether, in diesen über: man reinigt es, indem man den Aether verdunstet, den Rückstand in Alkohol löst, ihn mit Wasser ausfällt, auf Thonplatten trocknet, mit kaltem Benzol auslaugt, durch Kochen mit 2 Vol. Aceton von den Resten des i-Fruktosazons befreit, und schliesslich seine alkoholische Lösung mit Aether und Ligroïn fällt. Durch wiederholtes Auskochen des ursprünglichen Osazongemisches mit 10 Vol. Essigäther, in welchem das β-Akrosazon viel löslicher ist, als sein Isomeres, kann dessen Reindarstellung ebenfalls bewirkt werden.

Aus concentrirter Lösung krystallisirt das β-Akrosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$ in kugeligen Aggregaten feiner gelber Nädelchen, oder in grösseren gelben Nadeln vom Schmelzp. 158 bis 159°; es löst sich in 300 Thln. siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Essigäther, wenig in Benzol, und (falls rein) fast gar nicht in Aether (Fischer und Tafel, B. 20, 2566 und 3384). Mit dem i-Gulosazon, dem es in vielen Beziehungen gleicht, ist es bestimmt nicht identisch (Fischer und Curtiss, B. 25, 1031); namentlich löst es sich, ebenso wie das noch nicht näher erforschte Bromphenylosazon der β-Akrose (Schmelzp. 180 bis 183°), viel leichter in warmem Essigäther als das i-Gulosazon, bezw. das i-Gulose-Bromphenylosazon.

### B. Die β-Formose (Pseudoformose, Isoformose).

Ueber die Entstehung dieser Zuckerart, deren Einheitlichkeit übrigens von Fischer (B. 21, 988; 22, 359) bezweifelt wird, ist bereits bei Beschreibung der Formose berichtet worden; man erhält sie nach Löw (J. pr. II, 34, 51; N. Z. 17, 23) am besten, indem man halbprocentige Formaldehydlösung 12 bis 15 Stunden mit viel granulirtem Zink oder Zinn am Wasserbade rückfliessend

digerirt, zum Syrup eindunstet, mit heissem absolutem Alkohol auszieht, und das Filtrat mit Aether fällt. Die β-Formose, $C_6H_{12}O_6$, ist ein sehr süsser, optisch inactiver, stark reducirender Syrup, der nicht zu gähren vermag, gegen Wärme viel beständiger ist als Formose, durch Säuren und Alkalien aber leicht in Humus bezw. Caramel verwandelt wird. Alkoholischer Baryt fällt aus der alkoholischen Lösung die Verbindung $C_6H_{12}O_6 . BaO$; auch existirt eine analoge Bleiverbindung. Das Osazon scheidet sich schon nach kurzem Kochen aus, bildet gelbe, in Aether wenig, in absolutem Alkohol leicht lösliche Krystalle, die bei 123° (gemäss späterer Angabe, B. 21, 171, bei 148°) schmelzen, und soll angeblich auch beim längeren Kochen einer alkoholischen Lösung von Formosazon, durch Umlagerung desselben, entstehen; Löw giebt ihm die Formel $C_{18}H_{22}N_4O_3$, nach FISCHER ist es aber ein Gemenge mindestens zweier Osazone, $C_{17}H_{20}N_4O_3$ und $C_{18}H_{22}N_4O_4$, und letzteres ist das i-Fruktosazon, — was jedoch Löw (wohl mit Unrecht, s. oben) entschieden bestreitet (B. 22, 470). Von der Formose unterscheidet sich die β-Formose auch dadurch, dass sie mit Resorcin und Salzsäure eine gelb- bis weinrothe, und mit Diphenylamin eine stahlblaue Färbung giebt; sie reducirt Goldchlorid, ammoniakalische Silberlösung, und FEHLING'sche Lösung, und zwar brauchen 10 ccm der letzteren, mit 40 bezw. 50 ccm Wasser verdünnt, zur völligen Reduction 0,052 bezw. 0,073 g β-Formose.

# IV. Methyl-Hexosen.

## A. Die α-Rhamno-Hexose.

Die α-Rhamno-Hexose, $C_7H_{14}O_6$ oder $CH_3 . (CHOH)_5 . COH$, gewinnt man durch Reduction des Laktones der α-Rhamnosecarbonsäure (Rhamnohexonsäure) mit Natriumamalgam, indem man in eine bis zum Gefrieren abgekühlte Lösung von 20 g dieses Laktones in 200 g Wasser allmählich 320 g $2^1/_2$ procentiges Amalgam einträgt, und dabei durch Zusatz von Schwefelsäure stets stark saure Reaction erhält (FISCHER und PILOTY, B. 23, 3104). Sie krystallisirt in farblosen kleinen Säulen oder Tafeln vom Schmelzp. 180°, löst sich schwer in absolutem Alkohol, ziemlich leicht aber in heissem Methylalkohol, schmeckt rein süss, ist nicht gährungsfähig, und zeigt in wässeriger Lösung ($p = 9,675$) eine, 12 Stunden nach deren Bereitung constante Rotation $\alpha_D^{20} = -61,4°$, die an-

fänglich aber um etwa $^1/_8$ höher ist. Das Hydrazon löst sich leicht in Waser; das Osazon $C_7H_{12}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$, das bei viertelstündigem Erwärmen am Wasserbade ausfällt, krystallisirt in feinen gelben Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen, und sich nicht in Wasser, leicht aber in heissem Alkohol lösen.

Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht der α-Rhamnohexit $CH_3.(CHOH)_5.CH_2OH$, der aus heissem Alkohol oder Methylalkohol in schönen kleinen Prismen anschiesst, bei 170° sintert und bei 173° schmilzt, für $p = 20$ $\alpha_D^{20} = +14{,}0^0$ zeigt und nicht reducirend wirkt. Die Oxydation der α-Rhamnohexose mit Salpetersäure ergiebt nach FISCHER und MORRELL (B. 27, 382), unter Abspaltung der Methylgruppe, gewöhnliche Schleimsäure.

Mit Blausäure verbindet sich die α-Rhamno-Hexose zum Nitrile der α-Rhamnoheptonsäure, $CH_3.(CHOH)_6.COOH$; diese bildet einen unbeständigen Syrup, der beim Eindampfen in das schön krystallisirte Lakton $C_8H_{14}O_7$ übergeht. Die weissen Nadeln des Laktones sintern bei 158° und schmelzen bei 160°, und sind in Wasser leicht, in absolutem Alkohol und Methylalkohol wenig, und in Aether gar nicht löslich; die Rotation beträgt für $c = 10{,}04$ $\alpha_D^{20} = +55{,}6^0$. Beim Kochen der Säure oder des Laktones mit Phenylhydrazin erhält man das Hydrazid $C_8H_{15}O_7.N_2H_2.C_6H_5$; dieses krystallisirt aus Wasser in kugelförmig gruppirten Nadeln, die bei 215° sintern und bei etwas höherer Temperatur unter Gasentwickelung schmelzen, und ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heissem Wasser ziemlich löslich.

Durch Reduction des Laktones der Rhamnoheptonsäure mit Natriumamalgam gelangt man zur α-Rhamnoheptose $C_8H_{16}O_7$ (s. diese).

## B. Die β-Rhamno-Hexose.

Die β-Rhamnohexose erhielten FISCHER und MORRELL (B. 27, 382) durch Reduction des Laktones $C_7H_{12}O_6$ der β-Rhamnohexonsäure mittelst Natriumamalgam in schwach saurer Lösung. Die Zuckerart selbst ist noch nicht näher untersucht; ihr Osazon, das rasch erhitzt bei 200° unter Zersetzung schmilzt, gleicht in jeder Hinsicht dem der α-Rhamnohexose. Die Oydation dieses Zuckers mit Salpetersäure ergiebt, unter Abspaltung der Methylgruppe, l-Taloschleimsäure (s. bei l-Talose).

## C. Die Digitalose.

Verwandt mit den Methylhexosen scheint die um ein Atom Sauerstoff ärmere Digitalose $C_7H_{14}O_5$ zu sein, welche KILIANI (B. 25, 2116; A. ph. 230, 250) bei der Spaltung des Glykosides Digitalin neben d-Glykose erhielt:

$$\underset{\text{Digitalin}}{C_{29}H_{46}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Digitaligenin}}{C_{16}H_{22}O_2} + \underset{\text{d-Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Digitalose.}}{C_7H_{14}O_5}$$

Die Digitalose ist ein farbloser Syrup und verhält sich in jeder Hinsicht als Aldose. Bei der Oxydation mit Brom giebt sie Digitalonsäure $C_7H_{14}O_6$, deren Lakton $C_7H_{12}O_6$ aus Wasser in rhombischen Prismen vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}9243:1:0{,}3662$ krystallisirt, und bei 138° schmilzt; es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, und besonders auch in Aether (wodurch es sich z. B. vom d-Glykonsäurelaktone gut trennen lässt), zeigt Linksdrehung ($\alpha_D^{28} = -79{,}4°$), wirkt nicht reducirend, giebt mit Silberoxyd nur Essigsäure (enthält also wohl eine Methylgruppe) und liefert bei der Reduction mit Jodwasserstoff anscheinend ein Heptolakton und eine Heptylsäure. Beim Kochen mit Alkalien entstehen die Salze der Digitalonsäure; das Silbersalz $C_7H_{13}AgO_6$ ist schön krystallisirt.

Im Digitalin steht die Digitalose wohl mit dem Digitaligenin in näherer Verbindung, da bei der Hydrolyse mit Salzsäure zunächst nur d-Glykose, und erst weiterhin auch Digitalose abgespalten wird.

---

Vierter Abschnitt.

# Heptosen, Oktosen, Nonosen, u. Methyl-Derivate.

---

## A. Die α-Glyko-Heptose.

Die α-Glykoheptose entsteht durch Reduction des Laktones der α-Glykoheptonsäure mittelst Natriumamalgam; man versetzt eine gekühlte Lösung von 50 g des Laktones in 500 g Wasser mit 4 ccm verdünnter Schwefelsäure und dann mit 250 g 2½ procentigem Natrium-Amalgame, trägt weitere 250 g desselben ein, indem man stets für saure Reaction sorgt, übersättigt schwach mit Natron, neutralisirt eine halbe Stunde später genau mit verdünnter Schwefelsäure, fällt das Natriumsulfat und andere Verunreinigungen durch Vermischen mit 8 Vol. Alkohol von 96 Proc., verdunstet nach zwölfstündigem Stehen das Filtrat und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol von 50, 80 und zuletzt von 100 Proc. (FISCHER, A. 270, 64; N. Z. 29, 64).

Die α-Glykoheptose, $C_7H_{14}O_7$ oder $CH_2OH.(CHOH)_5.COH$, deren Configuration

```
       COH
        |
   H—C—OH
        |
   H—C—OH
        |
  HO—C—H
        |
   H—C—OH
        |
   H—C—OH
        |
       CH2OH
```

ist, krystallisirt in prachtvollen trimetrischen Tafeln vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}8040:1{,}7821$, die erst bei 180 bis 190° unter Zersetzung schmelzen, und sich wenig in kaltem Wasser (bei 14° in 10,5 Thln.), leicht in heissem, und fast gar nicht in absolutem Alkohol lösen; sie schmeckt schwach süss, zeigt 15 Minuten nach dem Auflösen in Wasser die Drehung $\alpha_D^{20} = -25°$, und später constant $\alpha_D^{20} = -19{,}7°$ für $c = 10$, ist nicht gährungsfähig, und wirkt reducirend, jedoch etwas schwächer als d-Glykose. Die Verbrennungswärme beträgt nach FOGH (C. r. 114, 920) bei constantem Drucke bezw. Volum 783,9 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 359,2 Cal.

Durch weitere Reduction mit Natriumamalgam liefert die α-Glykoheptose den α-Glykoheptit $C_7H_{16}O_7$, der aus heissem Alkohol oder Methylalkohol in feinen weissen Prismen vom Schmelzp. 128° anschiesst, sich leicht in Wasser, wenig in heissem Alkohol löst, optisch inactiv ist, und nach FOGH (a. a. O.) bei constantem Drucke bezw. Volum die Verbrennungswärme 840,9 bezw. 841,2 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 370,9 Cal. besitzt. Die Behandlung mit Eisessig und etwas Chlorzink ergiebt ein, aus Wasser in mikroskopischen rhombischen Platten vom Schmelzp. 113° krystallisirendes Heptacetat $C_7H_9(C_2H_3O)_7O_7$; beim Erwärmen mit Benzaldehyd in schwefelsaurer Lösung scheidet sich die Benzalverbindung $C_7H_{14}O_7{=}CH.C_6H_5$ in feinen, glänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 214° ab; in kaltem Wasser und in Aether ist sie fast unlöslich, in heissem Wasser etwas löslich, und in heissem absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich. Während sich Mannit und Talit mit 3, Sorbit, Dulcit, und Perseit (s. unten) mit 2 Mol. Benzaldehyd verbinden, nimmt also der α-Glykoheptit nur 1 Mol. desselben auf.

Da bei der Bildung der Benzalverbindung das, die Benzalgruppe tragende Kohlenstoffatom asymmetrisch wird, so lässt sich ein Auftreten dieser Verbindung in zwei stereoisomeren Formen erwarten. Bei der Darstellung mittelst Schwefelsäure, in der Kälte und im Dunkeln, erhielt FISCHER (B. 27, 1533) in der That, unter nicht genau zu erforschenden Umständen, zunächst eine labile Modification vom Schmelzp. 153 bis 154°; sie löst sich in 4 Thln. siedendem Wasser, wenig in kaltem Wasser, ist trocken lichtbeständig, und geht feucht im Lichte allmählich, mit Alkohol gekocht aber sofort, in die stabile Modification vom Schmelzp. 214° über. Verwendet man bei der Darstellung statt

der Schwefelsäure rauchende Salzsäure, so erhält man stets sogleich die stabile Form.

Beim anhaltenden Kochen von α-Glykoheptose mit verdünnten Säuren entsteht etwas Furfurol und viel Humussubstanz; 24stündiges Kochen von 0,951 g des Zuckers mit 2,5 g Salzsäure von 20 Proc. bei 100° C. liefert 45,7 Proc. bei 105° getrockneter Humusstoffe. Bei der Oxydation mit Brom erhält man wieder α-Glykoheptonsäure oder deren Lakton, bei der Oxydation mit Salpetersäure jedoch die nämliche α-Pentaoxypimelinsäure, die KILIANI (B. 19, 1917) aus dem α-Glykoheptonsäure-Anhydride darstellte. Diese Säure, $C_7H_{12}O_9$ oder $COOH.(CHOH)_5.COOH$. ist in freiem Zustande unbeständig, und geht beim Eindampfen in das Lakton $C_7H_{10}O_8$ über, das in feinen Nadeln vom Schmelzp. 143° krystallisirt, sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, und gar nicht in Aether löst, kein Drehungsvermögen zeigt, und beim Kochen mit Basen die Salze der Säure ergiebt: $C_7H_{10}CaO_9 + 4H_2O$ bildet Krusten mikroskopischer Kügelchen, und $C_7H_{10}BaO_9 + 3H_2O$ einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Hexacetyl-α-Glykoheptose, $C_7H_8(C_2H_3O)_6O_7$, erhält man nach FISCHER, durch 15 Minuten langes Kochen von 3 g α-Glykoheptose mit 12 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink, in Gestalt schöner Krystalle vom Schmelzp. 156°, die in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich, und in Alkohol, Aether, und Chloroform sehr leicht löslich sind. Löst man 1 Thl. wasserfreies Natriumacetat in 4 Thln. heissem Essigsäureanhydrid, setzt 1 Thl. gepulverte α-Glykoheptose zu, kocht eine Viertelstunde am Rückflusskühler, und giesst in 10 Thle. Wasser ein, so scheiden sich weisse Flocken von Decaacetyl-Diglykoheptose $C_{24}H_{36}O_{23}$ aus, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, schöne Nadeln vom Schmelzp. 131° ergiebt. Vielleicht liegt indessen in dieser Verbindung ein stereoisomeres Hexacetat vor.

Ein Methylat und Aethylat der α-Glykoheptose sind ebenfalls bekannt, und scheinen den analogen d-Glykose-Derivaten sehr ähnlich zu sein (FISCHER, N. Z. 31, 67). α-Glykoheptose-Aethylmercaptal entsteht wie die analoge Verbindung der Glykose, nur hat man die doppelte Menge Salzsäure anzuwenden, und schwach zu erwärmen; es bildet weisse Nadeln vom Schmelzp. 152 bis 154°, und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich (FISCHER, B. 27, 678).

α-Glykoheptose-Resorcin ist ebenfalls bekannt (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1359).

Das Hydrazon $C_7H_{14}O_6 . N_2H . C_6H_5$ scheidet sich bei 24stündigem Stehen einer gekühlten Mischung der concentrirten (etwa 66 procentigen) Zuckerlösung mit einem kleinen Ueberschusse von Phenylhydrazin, als dicker Krystallbrei aus; krystallisirt man aus wenig heissem Alkohol um, und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure, so erhält man weisse Nadeln, die rasch erhitzt bei 170° unter Zersetzung schmelzen, und sehr leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, und fast gar nicht in Aether löslich sind. Kocht man das Hydrazon mit überschüssigem Phenylhydrazin am Wasserbade, so fällt das Osazon $C_7H_{12}O_5(N_2H . C_6H_5)_2$ aus; es krystallisirt in Büscheln feiner goldgelber Nadeln, die sich rasch erhitzt bei 190° bräunen und bei 195° unter Gasentwickelung schmelzen, löst sich fast gar nicht in Wasser und Aether, schwierig in heissem absolutem Alkohol (in 60 Thln.), und liefert mit starker Salzsäure ein dem d-Glykosone analoges α-Glykoheptoson.

Das Bromphenylhydrazon $C_{13}H_{19}BrN_2O_6$ schmilzt nach Naumann bei 158°, und ist in kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich.

Lässt man eine Lösung von 50 g α-Glykoheptose in 350 ccm Wasser mit 14 ccm wasserfreier Blausäure vier Tage bei 25° stehen, kocht mit einer heiss gesättigten Lösung von 50 g Barythydrat, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, verdünnt auf 1500 ccm, und sättigt bei Siedehitze mit Kohlensäure, so enthält die Flüssigkeit die Baryumsalze zweier isomerer Glykooktonsäuren $C_8H_{16}O_9$ oder $CH_2OH.(CHOH)_6.COOH$, von denen aber, unter den angegebenen Umständen, das der α-Glykooktonsäure überwiegt, und sich beim Eindampfen zuerst ausscheidet.

Die α-Glykooktonsäure, welche vermuthlich an Stelle der Aldehydgruppe der α-Glykoheptose die Gruppe CHOH.COOH enthält, ist ein farbloser Syrup, der allmählich zu dem Laktone $C_8H_{14}O_8$ erstarrt, und bei starkem Rühren binnen einigen Stunden völlig in dasselbe übergeht; dieses Lakton krystallisirt aus heissem Methylalkohol in schönen Nadeln vom Schmelzp. 145 bis 147°, zeigt Rechtsdrehung (für $p = 10{,}4$ $\alpha_D^{20} = +45{,}9°$), löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, wenig in absolutem Alkohol, und besitzt, nach Fogh (C. r. 114, 920) bei constantem Drucke bezw. Volum die Verbrennungswärme 837,5 bezw. 837,2 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 397,8 Cal. Das Baryumsalz der α-Glykooktonsäure, $(C_8H_{15}O_9)_2.Ba$, krystallisirt in feinen Nadeln, und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem

leichter löslich; das Kalksalz krystallisirt nur langsam und schwierig in feinen, biegsamen, sehr wasserlöslichen Nadeln; das Cadmiumsalz erhält man aus der concentrirten wässerigen Lösung in kugeligen Aggregaten feiner, in warmem Wasser leicht löslicher Nadeln. Ein Hydrazid bildet sich schon bei gelindem Erwärmen sehr rasch, und krystallisirt aus heissem Wasser in kugeligen Gebilden feiner farbloser Nadeln, die rasch erhitzt bei 215° unter Zersetzung schmelzen.

Die β-Glykooktonsäure befindet sich in den Mutterlaugen der α-Verbindung, entsteht aber als Hauptproduct, wenn man die Condensation mit der Blausäure bei höherer Temperatur vornimmt (bei 40°), und wird ausserdem auch durch Erhitzen der α-Säure mit Pyridin auf 140° erhalten. Die Säure selbst ist unbeständig. Das Lakton $C_8H_{14}O_8$ krystallisirt in grossen Prismen vom Schmelzp. 186 bis 188°, ist in heissem Wasser leicht, in heissem Alkohol und Methylalkohol wenig löslich, und zeigt Rechtsdrehung, für $c = 9{,}4$ $\alpha_D^{20} = +23{,}6°$; bei mehrstündigem Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin auf 140° geht es theilweise in das isomere α-Lakton über. Das Baryumsalz der β-Glykooktonsäure ist amorph und gummös; das Hydrazid ist in kaltem Wasser leicht löslich, und fällt erst bei längerem Kochen oder auf Alkoholzusatz aus; aus heissem Alkohol krystallisirt es in glänzenden, biegsamen Nadeln, die rasch erhitzt unter theilweiser Zersetzung bei 170 bis 172° schmelzen.

## B. Die β-Glyko-Heptose.

Die β-Glykoheptose, $C_7H_{14}O_7$, deren Configuration nach Fischer (A. 270, 87; N. Z. 29, 64)

```
      COH
       |
  HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
  HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
   H—C—OH
       |
      CH₂OH
```

ist, entsteht bei der Reduction des Laktones der $\beta$-Glykoheptonsäure, in saurer Lösung mittelst Natriumamalgam. Sie ist bisher selbst nicht krystallisirt erhalten worden, dagegen bildet das Hydrazon $C_7H_{14}O_6 . N_2H . C_6H_5$, das sich schon in der Kälte bei zwei- bis dreistündigem Stehen krystallinisch abscheidet, aus heissem Alkohol anschiessend feine farblose Nadeln, die rasch erhitzt bei 190 bis 193° unter Gasentwickelung schmelzen, und in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich sind; das Osazon der $\beta$-Glykoheptose ist mit jenem der $\alpha$-Verbindung identisch, da die Asymmetrie jenes Kohlenstoffatomes, welches die Isomerie der beiden Zucker bedingt, bei der Osazonbildung verschwindet.

Die Oxydation der $\beta$-Glykoheptose mit Salpetersäure nach KILIANI's Vorschrift führt zur $\beta$-Pentoxypimelinsäure $COOH . (CHOH)_5 . COOH$, die beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung in das Lakton $C_7H_{10}O_8$ übergeht. Aus einer concentrirten Lösung in heissem Essigäther krystallisirt dieses in Warzen farbloser Blättchen, oder in Nadeln und Prismen, die sich leicht in kaltem Wasser und heissem Alkohol, schwieriger in Aceton und Essigäther lösen, und rasch erhitzt bei 177° unter Gasentwickelung schmelzen; dieses Lakton ist optisch activ und zwar beträgt für $p = 9{,}972$ $\alpha_D^{20} = +68{,}5°$. Gegen Alkalien wirkt es als Laktonsäure, und giebt beim Kochen mit denselben die Salze der $\beta$-Pentoxypimelinsäure: $C_7H_{10}CaO_9$ ist in Wasser schwer löslich, und krystallisirt in sehr kleinen weissen Körnern; das Hydrazid $C_{19}H_{24}N_4O_7$ bildet gelbe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Blättchen und schmilzt unter Zersetzung bei 200°.

## C. Die d-Manno-Heptose.

Die d-Manno-Heptose, $C_7H_{14}O_7$, erhielten FISCHER (B. 23, 935), sowie FISCHER und PASSMORE (B. 23, 2226), durch Reduction des $\alpha$-Mannoheptonsäurelaktones in saurer Lösung mittelst Natriumamalgam; nach vollendeter Reduction versetzt man bis zur bleibend deutlichen alkalischen Reaction mit Natron, neutralisirt das erkaltete Filtrat genau mit Schwefelsäure, concentrirt am Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation, giesst in 10 Thle. siedenden absoluten Alkohol, löst die krystallinisch ausfallenden Natriumsalze in etwas heissem Wasser und behandelt nochmals mit Alkohol, dampft die vereinigten alkoholischen Laugen zum Syrup ein, und lässt diesen, mit absolutem Alkohol übergossen, einen bis zwei Tage stehen. Den auskrystallisirten Zucker ver-

wandelt man behufs weiterer Reinigung in das Hydrazon (s. dieses weiter unten), krystallisirt dasselbe aus heissem Wasser um, zersetzt es mit rauchender Salzsäure, concentrirt die gereinigte und mit Knochenkohle entfärbte Lösung im Vacuum, übergiesst den Syrup mit absolutem Alkohol, und krystallisirt die Masse, die bald völlig erstarrt, aus Alkohol von 96 Proc. um.

Die d-Manno-Heptose krystallisirt in kugelförmigen Aggregaten sehr feiner Nadeln, die bei 134° schmelzen und sich bei 190° unter Bräunung zersetzen; beim Krystallisiren aus Methylalkohol scheint sie 1 Mol. Krystallwasser aufzunehmen. Sie schmeckt rein süss, löst sich leicht in Wasser, weniger in heissem Alkohol, zeigt 10 Minuten nach dem Lösen für $c = 11$ $\alpha_D^{20} = +85,05$ und später constant $\alpha_D^{20} = +68,64^\circ$, und ist nicht deutlich gährungsfähig.

Durch Reduction der $\alpha$-Mannoheptose mit Natriumamalgam in stets schwach saurer Lösung erhält man $\alpha$-Mannoheptit $C_7H_{16}O_7$, welcher identisch mit dem, von MÜNTZ und MARCANO (A. ch. VI, 3, 279), sowie von MAQUENNE (C. r. 106, 1235; 107. 583), in verschiedenen Theilen, besonders aber in den Fruchtkernen von Persea gratissima aufgefundenen Perseït ist. Der Perseït krystallisirt in langen, sehr feinen Nadeln vom Schmelzp. 188°, die bei 250° unter Wasserabgabe in einen amorphen Mannitan-ähnlichen Stoff übergehen, löst sich wenig in kaltem Alkohol und kaltem Wasser (bei 14° in 14,7 Thln.), leicht aber in heissem Wasser (bei 74° in 1,3 Thln.), zeigt schwache Linksdrehung. $\alpha_D = -1^\circ\ 12'$, die aber auf Zusatz von Borax oder Molybdaten in starke Rechtsdrehung (für $c = 8$ $\alpha_D = +4,75^\circ$) übergeht (GERNEZ, C. r. 114, 480), und besitzt nach STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) bei constantem Volum die Verbrennungswärme 3942,5 cal. für 1 g und 835,8 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 830,1 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 373,9 Cal.; FOGH (C. r. 114, 921) giebt für dieselben Grössen die Zahlen 3966,5, 804,9, 841,2 und 368,8 an. Der Perseït wirkt nicht reducirend, liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure wieder d-Mannoheptose (FISCHER und PASSMORE, a. a. O.), bei energischer Oxydation nur Oxalsäure, und geht bei der Reduction mit Jodwasserstoff zunächst in ein Jodür $CH_2{=}CH.(CH_2)_3.CHJ.CH_3$, und sodann in einen Kohlenwasserstoff $C_7H_{12}$ über, welcher identisch mit dem Tetrahydrüre des Toluols ist, und bei weiterer Hydrogenisation Toluolhexahydrür $C_7H_{14}$ ergiebt (MAQUENNE, C. r. 108, 101; 114, 667, 918, 1066); diese Reaction

vermittelt also eine Verbindung zwischen den Zuckerarten und den Benzolderivaten. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert der Perseït eine Sulfosäure, mit Salpetersäure ein Heptanitrat, dessen feine Nadeln bei 138° schmelzen, und in Wasser nicht, in Aether wenig löslich sind (MAQUENNE, C. r. 106, 1235), sowie ein in Aether leicht lösliches, schwach rechtsdrehendes Trinitrat (?). Das Heptacetat krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzp. 119°, ist unzersetzt flüchtig, und löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol; das Heptabutyrat ist eine gelbliche klebrige, in Aether lösliche Flüssigkeit, die sich im Vacuum bei etwa 300° unzersetzt destilliren lässt. Eine krystallisirte Dibenzalverbindung hat MAQUENNE ebenfalls dargestellt (A. ch. IV, 19, 12).

Aus der wässerigen Lösung wird die d-Mannoheptose durch Bleiessig in Gestalt einer nicht näher untersuchten Bleiverbindung ausgefällt.

Das Hydrazon $C_7H_{14}O_6.N_2H.C_6H_5$, krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 197° unter Gasentwickelung schmelzen, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem wenig löslich, und zeigt, in rauchender Salzsäure gelöst, erst nach längerer Zeit, wenn bereits Zerfall in Phenylhydrazin und den freien Zucker eingetreten ist, Rechtsdrehung. Beim längeren Kochen mit Phenylhydrazin (15 Minuten) scheidet sich das Osazon $C_7H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$ aus; es bildet Rosetten feiner gelber Nadeln, schmilzt rasch erhitzt bei 200° unter Zersetzung, ist rechtsdrehend, und löst sich in heissem Alkohol wenig, in Wasser und Aether fast gar nicht.

Mit Blausäure verbindet sich die d-Mannoheptose zum Nitrile der d-Mannooktonsäure $C_8H_{16}H_9$ oder $CH_2OH.(CHOH)_6.COOH$; man isolirt diese am besten mittelst ihres Hydrazides, das man durch anhaltendes Kochen mit Barythydrat zerlegt, worauf man die gereinigte und entfärbte Lösung eindampft, und den Syrup mit Alkohol übergossen stehen lässt. Da die Säure selbst unbeständig ist, krystallisirt das Lakton $C_8H_{14}O_8$; es bildet neutrale, süss schmeckende Nadeln vom Schmelzp. 167 bis 170°, löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, und zeigt für $c = 12$ $\alpha_D^{20} = -43{,}58°$. Beim Kochen mit Phenylhydrazin entsteht das Hydrazid $C_8H_{15}O_8.N_2H_2.C_6H_5$, das in Sternen farbloser, in Wasser und Alkohol wenig löslicher Nadeln krystallisirt, die rasch erhitzt bei 243° unter Gasentwickelung schmelzen.

## D. Die l-Manno-Heptose.

Die l-Mannoheptose, $C_7H_{14}O_7$, erhielt SMITH (A. 272, 182) bei der Reduction des Laktones der l-Mannoheptonsäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung, in Gestalt eines nicht krystallisirenden und nicht gährungsfähigen Syrups. Bei weiterer Reduction liefert sie l-Mannoheptit, $C_7H_{16}O_7$, der in weissen Nadeln vom Schmelzp. 187° krystallisirt, sich in Alkohol löst, und schwach rechtsdrehend ist. Ihr Hydrazon, $C_7H_{14}O_6 . N_2H . C_6H_5$, bildet farblose, in heissem Wasser lösliche Nadeln, die bei 196° unter Zersetzung schmelzen; das Osazon $C_7H_{12}O_5(N_2H . C_6H_5)_2$ krystallisirt in gelben Nadeln, schmilzt unter Gasentwickelung bei 203°, und löst sich in Wasser und Aether fast gar nicht, und in heissem Alkohol nur wenig.

## E. Die i-Manno-Heptose.

Durch Vermischen gleicher Theile d- und l-Mannoheptose entsteht die i-Mannoheptose, als farbloser, gährungsunfähiger, etwas in absolutem Alkohol, und leicht in Wasser löslicher Syrup (SMITH, A. 272, 182); ihr Hydrazon und Osazon krystallisiren, und schmelzen bei 175° bezw. 210°. Die Reduction ergiebt i-Mannoheptit $C_7H_{16}O_7$ in feinen Tafeln vom Schmelzp. 203°, allem Anscheine nach eine wirkliche racemische Verbindung, die auch durch Vermischen gleicher Theile Perseït und l-Mannoheptit dargestellt werden kann.

## F. Die α-Gala-Heptose.

Die α-Galaheptose, $C_7H_{14}O_7$, erhielt FISCHER (B. 23, 936) durch Reduction des Laktones der α-Galaktosecarbonsäure oder α-Galaheptonsäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung; ihr Hydrazon schmilzt bei 199° und ist in Wasser wenig löslich, ihr Osazon krystallisirt, und schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Mit Blausäure vermag sie die α-Galaoktonsäure zu liefern; durch Natriumamalgam wird sie zu α-Galaheptit reducirt (FISCHER, B. 27, 3198), und bei der Oxydation liefert sie die optisch inactive Pentoxypimelinsäure, die bereits oben, bei Besprechung der Galaktosecarbonsäure, beschrieben wurde.

## G. Die β-Gala-Heptose.

Die β-Gala-Heptose entsteht nach FISCHER (B. 27, 3198) durch Reduction des Laktones der β-Galaheptonsäure, ist aber zur Zeit noch nicht näher untersucht; ihre Oxydation ergiebt eine optisch active Pentoxypimelinsäure.

## H. Die Frukto-Heptose.

Auf die Existenz dieser Zuckerart, die keine gerade Kohlenstoffkette enthält, hat FISCHER aufmerksam gemacht, ohne sie jedoch bisher eingehender zu erforschen (B. 23, 937; 27, 3193).

## I. (Methyl-Heptosen): Die Rhamno-Heptose.

Die Rhamnoheptose, $C_8H_{16}O_7$ oder $CH_3.(CHOH)_6.COH$, entsteht durch die (nicht glatt verlaufende) Reduction des Laktones der Rhamnoheptonsäure und ist ein farbloser, süsser, in Wasser und Alkohol sehr löslicher, in Aether unlöslicher Syrup, der schwache Rechtsdrehung zeigt: für $c = 9,4$ $\alpha_D^{20} = +8,4^0$. Das sehr charakteristische Hydrazon $C_8H_{16}O_6.N_2H.C_7H_5$ ist in heissem Wasser leicht, in kaltem aber sehr schwer löslich, und scheidet sich daher schon in der Kälte ab; es krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 200°, und wird durch starke Salzsäure glatt zerlegt. Das Osazon $C_8H_{14}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$ bildet feine gelbe Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen, und ist in Wasser und Alkohol, und zwar auch in heissem, nur wenig löslich.

Mittelst Blausäure erhält man aus Rhamnoheptose die Rhamnooktonsäure, $C_9H_{18}O_9$ oder $CH_3.(CHOH)_7.COOH$, die beim Eindampfen ihrer Lösung in das Lakton $C_9H_{16}O_8$ übergeht; dasselbe krystallisirt in Gruppen farbloser Nadeln vom Schmelzp. 171 bis 172°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und etwas in Aceton, und zeigt für $p = 4,762$ $\alpha_D^{20} = -50,8^0$. Das Hydrazid $C_9H_{17}O_8.N_2H_2.C_6H_5$ scheidet sich aus heissem Wasser in feinen weissen Nadeln ab, die rasch erhitzt bei 220° unter Gasentwickelung schmelzen und in heissem Wasser schwer löslich sind (FISCHER und PILOTY, B. 23, 3102).

## K. Die α-Glyko-Oktose.

Die α-Glykooktose, $C_8H_{16}O_8$, entsteht nach FISCHER (A. 270, 64; N. Z. 29, 64) bei der Reduction des Laktones der

α-Glykooktonsäure. Aus Wasser krystallisirt das Hydrat $C_8H_{16}O_9 + 2H_2O$, in feinen weissen Nadeln vom Schmelzp. 93°, welche das Krystallwasser im Vacuum theilweise, und beim Erwärmen ganz, jedoch unter beginnender Zersetzung, abgeben. Aus heissem absolutem Alkohol oder Methylalkohol erhält man Krystalle, die neben Wasser auch Krystallalkohol zu enthalten scheinen. Das Hydrat zeigt für $p = 6{,}496$ $\alpha_D^{20} = -43{,}9^0$, das Anhydrid, welches gleichfalls rein süss schmeckt, $\alpha_D^{20} = -50{,}5^0$, auch ist starke Birotation vorhanden, deren Betrag jedoch nicht ermittelt ist. Gährungsvermögen fehlt vollständig.

Bei weiterer Reduction ergiebt die α-Glykooktose den α-Glykooktit, $C_8H_{18}O_8$, der aus Methylalkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmelzp. 141° krystallisirt, sich leicht in Wasser, etwas in absolutem Alkohol, und ziemlich leicht in heissem Methylalkohol löst, in wässeriger Lösung für $p = 10{,}24$ $\alpha_D^{20} = +2^0$, und auf Boraxzusatz $\alpha_D^{20} = +6^0$ zeigt, und eine in feinen Nadeln krystallisirende Benzalverbindung giebt, die bei 170° sintert, bei 185 bis 187° schmilzt, und in heissem Alkohol löslich ist.

Das Hydrazon $C_8H_{16}O_7.N_2H.C_6H_5$ fällt schon aus kalter Lösung leicht krystallinisch aus, bildet verwachsene Nadeln und Prismen, die rasch erhitzt bei 190° unter Gasentwickelung schmelzen, ist in kaltem Wasser sehr schwer, und in heissem absolutem Alkohol wenig löslich, und wird durch starke Salzsäure ziemlich glatt zerlegt. Das Osazon $C_8H_{14}O_6(N_2H.C_6H_5)_2$ bildet feine gelbe Krystalle, schmilzt rasch erhitzt unter Zersetzung bei 210 bis 212°, und löst sich nur wenig in Wasser, Alkohol, und Methylalkohol.

Mit Blausäure entstehen die Nitrile zweier isomerer Glykononsäuren $C_9H_{18}O_{10}$, und zwar erhält man aus 30 g α-Glykooktose, gelöst in 150 ccm Wasser, bei 14tägiger Condensation mit 4,8 ccm wasserfreier Blausäure, bei 10 bis 17 und zuletzt bei 25°, vorwiegend die α-Säure; das Lakton derselben ist syrupös, zeigt Rechtsdrehung, wirkt nicht reducirend, und ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich. Das Kalk- und Cadmium-Salz sind gummös; das sehr charakteristische Salz $(C_9H_{17}O_{10})_2.Ba$ krystallisirt in feinen, weissen, bei 130° beständigen, in heissem Wasser leicht löslichen Nadeln. Das gleichfalls sehr charakteristische Hydrazid $C_7H_{17}O_9.N_2H_2.C_6H_5$ erhält man aus der zehnprocentigen Säurelösung bei einstündigem Erhitzen; aus heissem Wasser scheidet es sich in schönen, in

heissem Wasser und Alkohol schwer löslichen Nadeln aus, die rasch erhitzt bei 234° unter Zersetzung schmelzen.

Aus den Mutterlaugen des, direct aus dem rohen Condensationsproducte dargestellten Hydrazides der α-Säure, lässt sich mittelst Alkohol und Aether das Hydrazid der β-Glykonononsäure ausfällen; es schmilzt bei 194°, löst sich sehr leicht in heissem Wasser, und scheidet sich aus dieser Lösung nur langsam und schwierig wieder aus.

## L. Die β-Glyko-Oktose.

Die β-Glykooktose wird durch Reduction des Laktones der β-Glykooktonsäure erhalten (FISCHER, A. 270, 64; N. Z. 29, 64), ist aber bisher noch nicht näher untersucht.

## M. Die d-Manno-Oktose.

Durch Reduction des Laktones der d-Mannooktonsäure stellten FISCHER und PASSMORE (B. 23, 2226) die d-Mannooktose, $C_8H_{16}O_8$, dar; sie ist ein farbloser, rein süsser, leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol löslicher Syrup, zeigt etwa $\alpha_D^{20}$ = —3,3°, und ist gährungsunfähig.

Ihre weitere Reduction, die nur langsam verläuft, führt zum d-Mannooktit, $C_8H_{18}O_8$, dessen weisse, in heissem Wasser sehr schwer lösliche Krystalle bei 250° erweichen und bei 258° schmelzen, und der in kleiner Menge unzersetzt verflüchtigt werden kann.

Das Hydrazon $C_8H_{16}O_7 . N_2H . C_6H_5$ bildet farblose, in Wasser wenig lösliche Nadeln, die rasch erhitzt bei 212° unter Gasentwickelung schmelzen; das Osazon $C_8H_{14}O_6(N_2H . C_6H_5)_2$ krystallisirt in feinen gelben Nadeln, ist in heissem Wasser und Alkohol fast unlöslich, und schmilzt rasch erhitzt bei 223° unter Gasentwickelung.

Mit Blausäure erhält man die d-Mannonononsäure $C_9H_{18}O_{10}$, deren Lakton $C_9H_{16}O_9$ aus Alkohol in feinen, neutralen, rein süss schmeckenden Nadeln vom Schmelzp. 176° anschiesst, in Wasser sehr löslich ist, und für $c = 10$ $\alpha_D^{20} = -41°$ zeigt. Ihr Hydrazid $C_9H_{17}O_9 . N_2H_2 . C_6H_5$ krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 254°, und löst sich wenig in heissem Wasser, ziemlich leicht aber in 50procentiger Essigsäure.

## N. Die Gala-Oktose.

Die Existenz dieser Zuckerart, die durch Reduction des Laktones der Gala-Oktonsäure dargestellt wurde, erwähnt FISCHER (B. 27, 3198).

## O. (Methyl-Oktosen.) Die Rhamno-Oktose.

Die Rhamnooktose erhielten FISCHER und PILOTY (B. 23, 3102) durch Reduction des Laktones der Rhamnooktonsäure; sie reducirt FEHLING'sche Lösung, und giebt ein in Wasser unlösliches Osazon vom Schmelzp. 216°, ist aber sonst noch nicht näher untersucht.

## P. Die α-Glyko-Nonose.

Die α-Glykononose, $C_9H_{18}O_9$, entsteht bei der Reduction des Laktones der α-Glykononononsäure (FISCHER, A. 270, 64; N. Z. 29, 64), als farbloser, in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslicher, nicht gährungsfähiger, schwach rechtsdrehender Syrup.

Die weitere Reduction ergiebt α-Glykononit $C_9H_{20}O_9$, der in Büscheln farbloser, kleiner, langgestreckter Tafeln und Prismen krystallisirt, bei 190° sintert, bei 194° schmilzt, nicht reducirend wirkt, und sich leicht in heissem Wasser, schwer aber in absolutem Alkohol löst.

Das Hydrazon $C_6H_{18}O_8 . N_2H . C_6H_5$, scheidet sich aus der kalten concentrirten Lösung als feine Krystallmasse aus, und ist in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig, und auch in heissem Wasser nur schwer (in 25 bis 30 Thln.) löslich; mit absolutem Alkohol gefällt bildet es weisse Nadeln, die rasch erhitzt bei 195 bis 200° unter Gasentwickelung schmelzen. Das Osazon $C_9H_{18}O_7 . (N_2H . C_6H_5)_2$ scheidet sich auch bei mehrstündigem Erhitzen nur unvollständig ab; seine feinen gelben Nadeln sind in heissem Wasser und Alkohol fast unlöslich, und schmelzen rasch erhitzt bei 230 bis 233° unter totaler Zersetzung.

## Q. Die d-Manno-Nonose.

Die d-Mannononose $C_9H_{18}O_9$ erhielten FISCHER und PASSMORE (B. 23, 2226) bei der Reduction des Laktones der d-Manno-

nononsäure; sie krystallisirt aus heissem Alkohol von 96 Proc. in kugelförmigen Aggregaten vom Schmelzp. 130°, zeigt etwa $\alpha_D^{20}$ $= + 50°$, und gährt mit Hefe ebenso leicht und vollständig wie d-Glykose.

Das Hydrazon $C_9H_{18}O_8 . N_2H . C_7H_5$ bildet schöne, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Krystalle, die rasch erhitzt bei 223° unter Gasentwickelung schmelzen. Das Osazon $C_9H_{18}O_7 . (N_2H . C_6H_5)_2$ krystallisirt in gelben, in heissem Wasser und Alkohol fast unlöslichen Nadeln, und schmilzt unter Zersetzung bei 217°.

---

Fünfter Abschnitt (Anhang).

# Den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ ähnliche und theilweise mit ihnen isomere Körper mit geschlossener Kohlenstoff-Kette (Cyclosen).

## A. Der Chinit (p-Chinit).

Der einfachste Repräsentant der, als Derivate des Hexahydrobenzols oder Cyclo-Hexamethylens

```
        H2
        C
      /   \
  H2C       CH2
    |       |
  H2C       CH2
      \   /
        C
        H2
```

aufzufassenden Zuckerarten mit geschlossener Kette (Cyclosen) ist der gewöhnliche oder p-Chinit $C_6H_{12}O_6$ oder $C_6H_{10}(OH)_2$, so benannt, weil er auch als Hexahydroderivat des Hydrochinons oder p-Dioxybenzols $C_6H_4(OH)_2$ betrachtet werden kann (BAEYER. B. 25, 1037; A. 278, 88).

Man erhält den p-Chinit durch Reduction des p-Diketohexamethylens

```
        O
        C
      /   \
  H2C       CH2
    |       |    ,
  H2C       CH2
      \   /
        C
        O
```

welches selbst beim Verseifen des Succinylo-Bernsteinsäureäthers mit verdünnter Schwefelsäure entsteht, und zwar muss das

Natriumamalgam auf eine, durch Zusatz von Natriumbicarbonat, und durch Einleiten von Kohlensäure, stets etwas sauer erhaltene Lösung einwirken. Der p-Chinit

```
      H   OH
       \ /
        C
       / \
   H2C     CH2
     |     |
   H2C     CH2
       \ /
        C
       / \
      H   OH
```

tritt hierbei in zwei stereo-isomeren Formen auf, deren Verschiedenheit durch die räumliche Lagerung der substituirenden Gruppen in Bezug auf die Ringebene bedingt sein dürfte, und die als cis- und trans-Form bezeichnet werden, je nachdem sich diese Gruppen auf der nämlichen, oder auf zwei verschiedenen Seiten der Ringebene befinden (siehe hierüber weiter unten).

Von den beiden in jeder Hinsicht sehr ähnlichen Isomeren ist bisher nur die eine näher untersucht. Diese, der trans-Chinit, bildet Mannit-ähnliche Krystalle, die bei 139° schmelzen, und ist unzersetzt sublimirbar und destillirbar, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether und Chloroform, und schmeckt erst süss, dann aber bitterlich. Er ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig, wirkt nicht reducirend, wird von Kaliumpermanganat in der Kälte nicht verändert, von Kaliumchromat und Schwefelsäure aber zu Chinon $C_6H_4O_2$ oxydirt. Der cis-Chinit verhält sich ganz analog, schmilzt aber schon bei 100 bis 102°. Concentrirte Bromwasserstoffsäure giebt aus beiden Chiniten Gemenge der beiden p-Dibromhexamethylene $C_6H_{10}Br_2$ (die cis-Form ist flüssig, die trans-Form bildet farblose in Aether lösliche Krystalle vom Schmelzp. 113°), die beim Erhitzen mit Chinolin Bromwasserstoff abspalten, und in die beiden Dihydrobenzole $C_6H_8$ übergehen (Baeyer, B. 25, 1840).

Der Diacetyl-Chinit, $C_6H_{10}(O.C_2H_3O)_2$, entsteht beim Behandeln von p-Chinit mit Essigsäureanhydrid; die cis-Form ist anfangs flüssig, bildet später Krystalle vom Schmelzp. 34 bis 36°, und siedet unter 25 mm Druck bei 145 bis 147°; die trans-Form krystallisirt in prachtvollen Nadeln vom Schmelzp. 102 bis 103°, und siedet unter 25 bezw. 710 mm Druck bei 145 bis 147° bezw.

245 bis 250°. Beide Acetate werden durch Barytwasser leicht verseift (BAEYER, B. 25, 1037; A. 278, 88).

Dimethyl-Chinit, $C_6H_8(CH_3)_2(OH)_2$, erhält man aus Dimethyl-Succinylbernsteinsäure-Ester; sein Dibromid giebt beim Erhitzen mit Chinolin Dihydro-p-Xylol (BAEYER, B. 25, 2122). Ebenso lassen sich, aus den entsprechend substituirten Succinylbernsteinsäureestern, der Diäthyl-, Dipropyl-, Diisopropyl- und Methylisopropyl-Chinit gewinnen, deren Dibromide, mit Chinolin erhitzt, in die Dihydro-Derivate des Diäthyl-, Dipropyl-, Diisopropyl-Benzols, und des Cymols übergehen (BAEYER, B. 26, 233).

Dijod-Chinit oder p-Dijodhexamethylen, bildet sich bei der Einwirkung concentrirten Jodwasserstoffes auf p-Chinit und wird durch Zink und Eisessig zu Hexahydrobenzol $C_6H_{12}$ reducirt; die cis-Form ist flüssig, die trans-Form bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 145°. Verdünnter Jodwasserstoff liefert dagegen ein sehr reactionsfähiges Jodhydrin, als farbloses, in Wasser wenig lösliches Oel; mit Zink und Eisessig ergiebt dieses Hexahydrophenol $C_6H_{11}(OH)$, mit Alkalien anscheinend ein Tetrahydrophenol $C_6H_9(OH)$, welches durch Bromwasserstoff in Hexahydro-Brombenzol, und weiterhin, beim Erhitzen mit Chinolin, in Tetrahydrobenzol $C_6H_{10}$ übergeführt wird (BAEYER, B. 26, 229). Das Monojodhydrin des Chinites wird durch Zink und Eisessig zu Hexahydrobenzol oder Hexamethylen $C_6H_{12}$ reducirt (BAEYER, A. 278, 88).

Der Chinit und seine Derivate stehen in wichtigen und nahen Beziehungen zu den Körpern der Terpengruppe, und zwar der Chinit selbst zum Terpin, sein Dibromid zum Dihydrobromid des Limonens, das Dihydrobenzol zum Terpen, das Tetrahydrobenzol zum Menthen, und das Tetrahydrophenol zum Terpineol (BAEYER, a. a. O.).

Isomer mit dem p-Chinit ist der, nach KNÖVENAGEL (B. 27, 2341) vermuthlich durch Reduction des Dihydroresorcins oder m-Diketohexamethylens mit Alkohol und Natrium darstellbare m-Chinit; ein Phenylderivat desselben,

$$CH_2<\begin{matrix}CHOH.CH_2\\CHOH.CH_2\end{matrix}>CH.C_6H_5,$$

erhält man in schönen Krystallen vom Schmelzp. 157°, durch Reduction des 5-Phenyl-1, 3-Diketocyclohexans mit Natrium und Alkohol.

## B. Der Phloroglucit.

Der Phloroglucit, $C_6H_{12}O_3$, d. i. symmetrisches Trioxy-Hexamethylen

```
          H   OH
           \ /
            C
           / \
        H2C   CH2
     H\  |     |  /H
       \ C     C /
     HO/  \   /  \OH
            C
            H2
```

entsteht nach Baeyer (B. 25, 1039) durch Reduction des Phloroglucins $C_6H_3(OH)_3$, und wird nach Wislicenus (B. 27, 357) am besten erhalten, indem man eine Lösung von 10 g Phloroglucin in 150 g Wasser binnen zwei bis drei Stunden mit 400 g $2^1/_2$procentigem Natriumamalgam behandelt (und zwar unter stetem Schütteln und Kühlen, und unter zeitweisem Zusatze verdünnter Schwefelsäure, behufs Erhaltung annähernd neutraler Reaction), hierauf das unveränderte Phloroglucin mit Aether ausschüttelt, aus der im Vacuum eingedickten Lösung das Natriumsulfat durch Alkohol fällt, die Flüssigkeit abermals im Vacuum destillirt, und den gelblichen Syrup längere Zeit stehen lässt.

Der Phloroglucit krystallisirt in schönen farblosen Rhomboëdern mit 2 Mol. Krystallwasser, das langsam schon im Exsiccator, rasch bei 85° entweicht, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, etwas in Essigäther, gar nicht in Aether und Benzol, und schmeckt schwach, aber rein süss. Das Hydrat schäumt bei 115° auf, und erstarrt dann wieder; das Anhydrid schmilzt bei 184 bis 185°, sublimirt theilweise in feinen Nadeln, und destillirt, in kleiner Menge erhitzt, unzersetzt bei 300°.

Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 180 bis 190° entsteht ein krystallisirtes Benzoat; das Acetat ist eine ölige Masse.

In naher Beziehung zum Phloroglucit und Phloroglucin steht vermuthlich das, in der Veilchenwurzel (Iris florentina) vorkommende Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$; mit Alkohol extrahirt, mit Wasser, Aether und Ligroïn gewaschen, und aus einem Gemische von 1 Vol. Alkohol von 90 Proc. und 2 Vol. Wasser umkrystallisirt, bildet es feine weisse Nadeln vom Schmelzp. 208°, die sich kaum

in Wasser (in 500 Thln.), wenig in Aether (in 33 Thln.), gar nicht in Benzol, Essigäther, und Chloroform, leicht aber in heissem Alkohol lösen. Wässerige Alkalien färben es unter Zersetzung tief gelb, kalte Säuren wirken nicht ein, verdünnte alkoholische Säure verursacht aber bei 80 bis 100° Hydrolyse:

$$\underset{\text{Iridin}}{C_{24}H_{26}O_{13}} + H_2O = \underset{\text{d-Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Irigenin.}}{C_{18}H_{16}O_8}$$

Primär entsteht jedoch ein hydrolysirtes Iridin $C_{24}H_{28}O_{14}$. Dieses selbst wurde zwar nicht ganz rein gewonnen, aber die Salze $C_{24}H_{25}K_3O_{14}$ und $C_{24}H_{25}Na_3O_{14}$ erhält man in Form undeutlicher, stark hygroskopischer Krystalle, wenn man Iridin in absolut alkoholischer Lösung mit überschüssigem Kalium- oder Natrium-Aethylat versetzt; vermeidet man einen Ueberschuss, so bilden sich die Verbindungen $C_{24}H_{26}K_2O_{14}$ und $C_{24}H_{26}Na_2O_{14}$.

Das Irigenin $C_{18}H_{16}O_8$ krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in farblosen Rhomboëdern vom Schmelzp. 186°, und löst sich wenig in Wasser, gar nicht in Aether und Ligroïn, etwas in kaltem Essigäther und Chloroform, und leicht in heissem Alkohol, Chloroform, und Benzol; Eisenchlorid färbt die stark verdünnte alkoholische Lösung tiefviolett, Alkalien bewirken Zersetzung unter starker Bräunung. Mit Benzoylchlorid entsteht Dibenzoylirigenin $C_{18}H_{14}(C_7H_5O)_2O_8$, dessen weisse Krystalle bei 123 bis 126° schmelzen und in Benzol löslich, in Ligroïn unlöslich sind. Diacetylirigenin, $C_{18}H_{14}(C_2H_3O)_2O_8$ krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzp. 122°, bildet eine in weissen Blättchen vom Schmelzp. 82° anschiessende Verbindung mit Chloroform, und löst sich nicht in Wasser und Benzol, wenig in Aether, leicht in heissem Alkohol, und sehr leicht in Chloroform; mit Soda erhitzt geht es in das Monacetat $C_{18}H_{15}(C_2H_3O)O_8$ über, das aus Chloroform in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 169° krystallisirt, jedoch keine Chloroform-Verbindung eingeht.

Erhitzt man Irigenin bei Luftabschluss mit concentrirter Kalilauge, so entsteht zunächst ein sehr beständiges hydrolysirtes Irigenin $C_{18}H_{18}O_9$ und dieses zerfällt in Iridinsäure und Iretolaldehyd,

$$\underset{\text{Irigenin}}{C_{18}H_{16}O_8} + 2\,H_2O = \underset{\text{Iridinsäure}}{C_{10}H_{12}O_5} + \underset{\text{Iretolaldehyd,}}{C_8H_8O_5}$$

welcher letztere, nach der Gleichung

$$C_8H_8O_5 + H_2O = H.COOH + C_7H_8O_4,$$

weiterhin Ameisensäure und Iretol liefert. Iridinsäure, $C_{10}H_{12}O_5$, ist

```
         CH2.COOH
            |
      H     C     H
       \  //  \  /
         C      C
         |      ||               ,
CH3.O.C         C.OH
          \\   /
            C
            |
            O.CH3
```

d. i. die Carbonsäure des Iridols $C_6H_2(OH)(CH_3)(O.CH_3)_2$, dessen Methylderivat $C_6H_2(CH_3)(O.CH_3)_3$ bei der Oxydation Trimethylgallussäure ergiebt; das Iretol aber ist methoxylirtes Phloroglucin

```
           O.CH3
            |
            C
          //  \
     HO.C      C.OH
        |      ||          ,
        C      C
      /  \\   /  \
     H     C      H
           |
           OH
```

so dass man nachstehende Constitution der beschriebenen Körper als wahrscheinlich anzunehmen hat (DE LAIRE und TIEMANN, B. 26, 2010):

```
        O.CH3                          O.C6H11O5
         |                               |
         C                               C
       //  \                           //  \
  HO.C      C.O.CH3          CH3.O.C        C—H
     |      ||                      |       ||
     C      C                       C       C
   /  \\   /  \                   /  \\   /  \
  H     C      H                 O     C      O
        |                       /      |      |
        CH2                    /       CO     |
         ————————————— C ==============┘      |
                         └—————————————————————┘
```

Iridin, $C_{24}H_{26}O_{12}$,

```
        O.CH3                            OH
        |                                |
        C                                C
      //  \                            //  \
 HO.C      C.O.CH3           CH3.O.C      C—H
    |      |                        |      ||
    C      C                        C      C
   / \\   / \                      / \\   / \
  H    C    H                     O    C    O
       |                                |     |
       CH2                              CO    |
          \_________ C =================|     |
                       \______________________|
```

Irigenin, $C_{18}H_{16}O_8$,

```
        O.CH3                            OH
        |                                |
        C                                C
      //  \                            //  \
 HO.C      C.O.CH3           CH3.O.C      C—H
    |      ||                       |      ||
    C      C                        C      C
   / \\   / \                      / \\   / \
  H    C    H                    HO    C    OH
       |                                |
       CH2 ————————— CO ——————————————— CO
```

Hydrolysirtes Irigenin, $C_{18}H_{20}O_9$.

## C. Der Quercit (Eichelzucker).

Da ein Zucker $C_6H_8(OH)_4$ bisher nicht bekannt ist, so folgt als nächstes Glied in der Reihe der Cyclosen das Pentoxy-Hexamethylen $C_6H_7(OH_5)$ oder

```
               H2
               ||
               C
        H    /   \    H
         \ C       C /
        HO/ |      | \OH
            |      |
        HO\ |      | /OH ,
           >C      C<
         H/   \   /   \H
                C
               / \
              H   OH
```

welches als identisch mit dem Quercit oder Eichelzucker zu betrachten ist.

Diese von BRACONNOT (A. ch. III, 37, 392) entdeckte, von DESSAIGNES (C. r. 33, 308 und 462; A. 81, 103 und 251), HOMANN (A. 190, 282), und namentlich von PRUNIER (A. ch. V. 15, 1; Bl. II, 29, 312 und 32, 22) näher untersuchte Substanz, findet sich in den Eicheln, und in kleinen Mengen auch in der Eichenrinde (JOHANSON; ETTI, B. 14, 1826). Man stellt sie am besten dar, indem man Eicheln mit kaltem Wasser auszieht, den Extract im Vacuum bei 40° verdunstet, gleichzeitig vorhandenen vergährbaren Zucker mittelst Hefe zerstört, das Filtrat mit Bleiessig von gelöster Gerbsäure und anderen organischen Stoffen befreit, und es nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff eindickt; die Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol, dem man zur Entfernung von Aschenbestandtheilen etwas Salzsäure zufügen kann.

Der reine Quercit krystallisirt in schönen, farblosen, monoklinen Prismen vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}7935:1:0{,}7533$, $\beta = 110° 10'$ (BODEWIG), die bei 222 bis 225°, nach BÖTTINGER (B. 14, 1598) bei 234° schmelzen, das specifische Gewicht 1,584 bei 13° zeigen, und angenehm süss schmecken; er löst sich ziemlich leicht in Wasser (in 8 bis 10 Thln.), wenig in heissem Alkohol, nicht in Aether, und besitzt Rechtsdrehung, und zwar nach BERTHELOT (A. ch. III, 54, 82) $\alpha_j = + 33{,}5°$, nach PRUNIER für $c = 1 - 10$, $\alpha_D^{15} = + 24{,}24°$. Für Lösungen, die in 100 Thln. nachstehende Mengen Quercit enthalten, fand PRUNIER (a. a. O.) folgende specifische Gewichte:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2,00 | 1,0136 | 9,13 | 1,0436 |
| 4,80 | 1,0237 | 11,26 | 1,0488 |
| 6,41 | 1,0311 | 11,40 | 1,0543 |
| 8,09 | 1,0394 | 12,40 | 1,0588 |

Die Verbrennungswärme beträgt, bei constantem Volum 4293,6 cal. für 1 g, und 704,1 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 704,4 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 273,6 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305); BERTHELOT und RECOURA (A. ch. VI, 13, 341) fanden für die nämlichen Werthe: 4330 cal., 710,1 Cal., 710,4 Cal. und 267,6 Cal.

Erhitzt man Quercit auf 100°, so verliert er allmählich Wasser und geht in eine Substanz $C_{24}H_{46}O_{19}$, vielleicht $4\,C_6H_{12}O_5 - H_2O$, über. Erhitzt man ihn im Vacuum auf 240°, so scheint zunächst Quercitäther $C_{12}H_{22}O_9$ oder $O<\begin{smallmatrix}C_6H_{11}O_4\\C_6H_{11}O_4\end{smallmatrix}$, zu entstehen, eine

weisse, bei 228 bis 230° schmelzende, in Wasser und Alkohol wenig, in Aether gar nicht lösliche, unzersetzt sublimirbare Masse; bei 250° erhält man Quercitan, $C_6H_{10}O_4$, welches amorph und hygroskopisch, löslich in Wasser, absolutem Alkohol und Aether, und rechtsdrehend ist; bei 260 bis 290° sublimiren Chinon $C_6H_4O_2$, Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$, Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4$, und Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$.

Heisse und kalte Kalilauge wirken auf Quercit nicht ein, und er reducirt daher FEHLING'sche Lösung nicht; bei der Kalischmelze entweicht viel Wasserstoff, und es entstehen Chinon, Hydrochinon, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Malonsäure (?); mit Jod und Kalilauge erhält man auch viel Jodmethyl (RAYMAN, Bl. II, 47, 668), vermuthlich als Product einer secundären Reaction.

Verdünnte Säuren verändern den Quercit nicht. Beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure entsteht Benzol, Phenol, Pyrogallol, Chinon, Hexan, und Hexylen; rauchende, bei 0° gesättigte Salzsäure, liefert beim Erhitzen auf 120 bis 140° verschiedene Chlorhydrine des Quercits (siehe weiter unten), sowie ein Monochlorhydrin des Quercitans, $C_6H_9ClO_3$, eine zähe, zerfliessliche, sehr süsse, in absolutem Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Masse, die beim Verseifen mit Baryt in Quercitan übergeht. Erwärmt man Quercit mit Braunstein und Schwefelsäure, so sublimirt viel Chinon; die Oxydation mit Salpetersäure ergiebt, nach SCHEIBLER und KILIANI (B. 22, 517), neben Oxalsäure, etwas Trioxyglutarsäure $C_5H_8O_7$, identisch mit der aus l-Arabinose erhaltenen, sowie 5 bis 6 Proc. gewöhnlicher Schleimsäure.

Mit Bierhefe, mit anderen Saccharomyceten, sowie mit Schizosaccharomyces octosporus (BEYERINCK, Centr. 94b., 614), gährt der Quercit nicht; gewisse Spaltpilze führen ihn jedoch, falls man genügend Alkali zugesetzt hat, allmählich in Buttersäure über; Alkohol entsteht nicht (FITZ, B. 11, 45).

Der Quercit liefert zahlreiche, wohl charakterisirte Verbindungen. Alkoholische Barytlösung fällt $(C_6H_{10}O_5)_2 . BaO + 2\,H_2O$, als gummöse, in Wasser und Alkohol lösliche Masse; ammoniakalischer Bleiessig ergiebt eine analoge Bleiverbindung, und mit Gyps entsteht ein krystallisirtes, in Weingeist etwas lösliches Doppelsalz, $(C_6H_{10}O_5)_2 . CaSO_4 + 2\,H_2O$, das bei 100° ein Mol. Krystallwasser abgiebt (DESSAIGNES, a. a. O.; PRUNIER, a. a. O.).

Mit Borsäure und Boraten verbindet sich der Quercit nicht (LAMBERT, C. r. 108, 1016; JEHN, A. ph. 25, 250 und 26, 495). Mit concentrirter Schwefelsäure am Wasserbade erwärmt, geht er in eine amorphe Sulfosäure über (SCHEIBLER, B. 5, 845); die Salze derselben sind gleichfalls amorph, jedoch völlig beständig, und das Baryumsalz spaltet beim Erhitzen mit Wasser unter Druck einen krystallinischen Körper $C_6H_{14}O_6$ ab(?), der mit Quercit nicht identisch, im Uebrigen aber nicht weiter untersucht ist.

Die Chlorhydrine des Quercits stellte PRUNIER durch andauerndes Erhitzen dieses Zuckers mit starker Salzsäure auf 100 bis 140° dar; sie krystallisiren sämmtlich in langen feinen Nadeln, lösen sich in Alkohol und Aether, und zerfallen beim Kochen mit Wasser oder Alkohol; das Monochlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$ schmilzt bei 198 bis 200°, das Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_2$ bei 155°, das Pentachlorhydrin $C_6H_7Cl_5$ bei 102°. Auch das Monobromhydrin $C_6H_{11}BrO_4$ ist krystallinisch, und giebt beim Erhitzen Phenol, Chinon, und gebromte Chinone.

Mit Salpeterschwefelsäure liefert der Quercit ein explosives Pentanitrat $C_6H_7(NO_3)_5$; es ist ein amorphes Harz, löst sich leicht in absolutem Alkohol, weniger in Aether, gar nicht in Wasser, entwickelt, mit alkoholischem Natron und Zinkstaub versetzt, allen Stickstoff in Form von Ammoniak, und regenerirt mit Schwefelammonium Quercit (DESSAIGNES, a. a. O.; HOMANN, a. a. O.).

Die Acetate des Quercits erhielten PRUNIER sowie HOMANN durch andauerndes Erhitzen von Quercit mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid auf 100 bis 150°; $C_6H_{11}(C_2H_3O)O_5$ ist fest und krystallinisch, $C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$ amorph und in absolutem Alkohol löslich, $C_6H_9(C_2H_3O)_3O_5$ amorph, bitter, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich, $C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$ amorph und stark hygroskopisch, und $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_5$ ist amorph, sehr bitter, in Aether leicht, in Alkohol etwas, in Wasser kaum löslich, und zerfällt beim Erhitzen auf 270° im Vacuum in Essigsäure und Monoacetyl-Quercitan $C_6H_9(C_2H_3O)O_4$. Als Nebenproduct des Tetracetates scheint auch dessen Chlorhydrin, $C_6H_7Cl(C_2H_3O)_4O_2$, aufzutreten, das man auch direct aus Quercit, durch Erhitzen mit Chloracetyl auf 60 bis 80°, erhalten kann (PRUNIER, a. a. O.).

Den Acetaten analoge Butyrate gewannen BERTHELOT (A. ch. III, 46, 76), sowie PRUNIER: $C_6H_{11}(C_4H_7O)O_5$ ist amorph,

und in Aether leicht, in Alkohol und Wasser wenig löslich, $C_6H_9(C_4H_7O)_3O_6$ und $C_6H_7(C_4H_7O)_5O_5$ sind sehr bittere Syrupe, und lösen sich in Wasser kaum, in Aether und Alkohol aber leicht. — Beim Erhitzen des Quercits mit Benzoësäure auf 200° entsteht nach BERTHELOT ein, in Wasser unlösliches, in Aether lösliches Benzoat; Stearinsäure giebt ein Distearat, und Weinsäure eine Verbindung $C_{22}H_{30}O_{29}$, deren Kalksalz $C_{22}H_{24}Ca_3O_{29}$, weisse bröckelige Krusten bildet, und vielleicht als $C_6H_{12}O_5 . C_4H_6O_6 + 3(C_4H_4CaO_6)$ aufzufassen ist.

Ein Pentaphenylcarbamat des Quercits, $C_6H_7(CO_2.NH.C_6H_5)_5$ erhielt TESMER (B. 18, 2606) als amorphe, in Benzol lösliche Masse, vom Schmelzp. 140°.

## D. Der d-Inosit (Matezodambose).

Der d-Inosit ist eines der verschiedenen stereo-isomeren Hexaoxy-Hexamethylene $C_6H_{12}O_6$ oder

```
             H   OH
              \ /
               C
        H\   /   \   /H
          >C       C<
       HO/ |       | \OH
        H\ |       | /H
          >C       C<
       HO/   \   /   \OH
               C
              / \
             H   OH
```

deren Existenz durch die abweichende räumliche Lagerung der Hydroxylgruppen gegenüber der Ringebene bedingt ist (BAEYER, A. 245, 103), und auch nach den Theorien von SACHSE (B. 23, 1363; Z. Ph. 10, 240) und von MATTHEWS (B. 25, R. 373) ausreichend erklärt werden kann.

Man stellt ihn durch Kochen seines, in der Natur vorkommenden Methyläthers (siehe unten) mit concentrirtem Jodwasserstoff dar, wobei Spaltung in Jodmethyl und d-Inosit eintritt. Der reine Zucker krystallisirt aus Alkohol in kleinen wasserfreien Oktaëdern, und aus kaltem Wasser in farblosen Prismen der Formel $C_6H_{12}O_6$, welche auch die Moleculargrösse richtig wiedergiebt; aus heissem Wasser erhält man aber rhombisch-hemiëdrische Prismen $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$, welche sich auch

bilden, wenn man Hydratkrystalle in die kalte wässerige Lösung einführt, und die das Krystallwasser bei 100° verlieren (MAQUENNE C. r. 109, 812 und 968; A. ch. VI, 22, 264 und 29, 271; MAQUENNE und TANRET, C. r. 110, 86). Die Krystalle erweichen bei 210°, schmelzen bei 247°, und lösen sich nicht in Aether, wenig in kaltem und heissem Alkohol, sehr leicht aber in Wasser (bei 11° in 1,5 Thln.). Der d-Inosit ist rechtsdrehend, jedoch nicht birotirend, und zwar beträgt, nach MAQUENNE (a. a. O.) für das Hydrat bei $c = 12$ $\alpha_D = + 55°$ und für das Anhydrid $\alpha_D = + 65°$, nach COMBES (C. r. 110, 46) für das Anhydrid $\alpha_D = + 67{,}6°$, und nach WILEY (Am. 13, 228) $\alpha_D = + 68{,}4°$. Die Lösungswärme des Anhydrides ist bei 17,9° für ein Mol. — 2,05 Cal. (BERTHELOT, C. r. 110, 1244), die Verbrennungswärme 663,6 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 316,2 Cal. (BERTHELOT und MATIGNON, C. r. 111, 11). Gährungsfähig und reducirend ist der d-Inosit nicht.

Mit Salpetersäure abgedampft giebt der d-Inosit dieselbe Reaction wie der gewöhnliche inactive (Anti- oder Meso-) Inosit, die bei diesem beschrieben werden soll; beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 170° entsteht Trijodphenol $C_6H_2J_3(OH)$. Nach DE LAIRE und TIEMANN (B. 26, 2010) wäre zu erwarten, dass durch symmetrische Abspaltung von 3 bezw. 2 Mol. Wasser, der Inosit und sein Methyläther (siehe unten) in Phloroglucin, bezw. in das weiter oben erwähnte Dihydro-Iretol oder Iretol übergehen sollten; diese Reaction, die im Hinblicke auf die pflanzliche Synthese von grossem Interesse wäre, ist indess bisher nicht ausgeführt worden; dass in der Pflanze der Inosit nicht aus dem Phloroglucin hervorgehe, sondern umgekehrt selbst die Muttersubstanz des Phloroglucins sei, glaubt auch NICKEL (Centr. 91, 1041). Ob es gelingt, durch Reduction des Hexaoxybenzols $C_6(OH)_6$ von NIETZKI und BENKISER (B. 18, 505) zu einem Inosite zu gelangen, ist bisher ebenfalls noch nicht untersucht; desgleichen bedarf noch die Frage der Erledigung, ob vielleicht bestimmte Configurationen der Zucker $C_6H_{12}O_6$ mit offener Kette, zu einer Ringschliessung, unter Umlagerung zu $(CHOH)_6$, besonders geneigt sind.

Das Hexacetat des d-Inosits ist amorph und rechtsdrehend ($\alpha_D = + 9{,}75°$), das Hexabenzoat bildet glänzende Nadeln und Prismen vom Schmelzp. 253°, und löst sich leicht in Amylalkohol (MAQUENNE, a. a. O.). Nach TANRET (C. r. 120, 630) vermag aber das Hexacetat ebenfalls zu krystallisiren, und wird

erst beim Schmelzen amorph; es zeigt dann einen niedrigeren Schmelzpunkt (52°), wird aber bei längerem Schmelzen unter starker Wärmeentwickelung wieder krystallinisch, und erlangt zugleich den ursprünglichen höheren Schmelzpunkt wieder.

Der Methyläther des d-Inosits, $C_7H_{14}O_6$ oder $C_6H_{11}(CH_3)O_6$, findet sich in der Natur als „Pinit" im Harze der in Oregon und Nebraska wachsenden Pinus Lambertiana (BERTHELOT, A. ch. III, 46, 76), als „Sennit" in den Sennesblättern (DRAGENDORFF und KUBLY, Z. ch. 1866, 411), als „Matezit" im Kautschuk der Lianen von Madagascar (GIRARD, C. r. 77, 995 und 110, 84), und ist auch in der Mutterlauge des Coniferins nachgewiesen (TIEMANN und HAARMANN, B. 7, 609); die Identität des Pinits und Matezits, und daher des d-Inosits und der sogenannten Matezodambose, erkannte zuerst COMBES (C. r. 110, 46), später auch WILEY (Am. 13, 228). Nahe verwandt mit dem Pinit, vielleicht sogar mit ihm identisch, ist auch allem Anscheine nach der sogenannte Abietit, den ROCHLEDER aus den Nadeln der Edeltanne abschied (Z. ch. 1868, 728).

Der Pinit bildet Warzen schöner weisser rhombischer Krystalle vom Schmelzp. 186°, ist bei 200° unzersetzt sublimirbar, schmeckt so süss wie Rohrzucker, löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in starkem, und gar nicht in absolutem Alkohol, hat das spec. Gewicht 1,52, ist weder reducirend noch gährungsfähig, und zeigt Rechtsdrehung, nach BERTHELOT $\alpha_j = + 58{,}6°$, nach GIRARD $\alpha_D = + 64{,}7°$, nach MAQUENNE $\alpha_D = + 65{,}51°$, und nach COMBES $\alpha_D = + 65{,}7°$. Nicht unmöglich ist es, dass die von BERTHELOT und von MAQUENNE beschriebenen Pinite nicht identisch, sondern nur isomer sind.

Verdünnte Alkalien und Säuren, sowie rauchende Salzsäure bei 100°, spalten den Pinit nicht, wohl aber kochende Jodwasserstoffsäure.

Ammoniakalischer Bleiessig fällt aus Pinitlösung eine flockige amorphe Bleiverbindung, vermuthlich $C_7H_{14}O_6 . 2\,PbO$. Ein Di- und Tetra-Benzoat und -Stearat, sowie eine Pinit-Weinsäure beschrieb BERTHELOT, doch sind deren Formeln unsicher.

## E. Der l-Inosit.

Den l-Inosit erhielt TANRET (C. r. 109, 908) aus seinem in der Natur vorkommenden Methyläther (s. unten), durch Kochen mit Jodwasserstoff.

Der l-Inosit krystallisirt in feinen, sehr glänzenden, leicht verwitternden Nadeln der Formel $C_6H_{12}O_6 + 2\,H_2O$, und zwar erhält man auch aus kaltem Wasser dieses Hydrat (MAQUENNE und TANRET, C. r. 110, 86); aus Alkohol aber krystallisirt das Anhydrid $C_6H_{12}O_6$ in farblosen rhombisch-hemiëdrischen Prismen. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Der l-Inosit erweicht bei 210°, schmilzt bei 247°, und siedet im Vacuum bei 250°, wobei Sublimation stattfindet; er löst sich leicht in Wasser (bei 12° in 2,3 Thln.), wenig in Alkohol, gar nicht in Aether, ist weder gährungsfähig noch reducirend, zeigt als Hydrat $\alpha_D = -55^0$ und als Anhydrid $\alpha_D = -65^0$, besitzt aber keine Birotation. Die Lösungswärme in Wasser, sowie die Verbrennungs- und Bildungswärme stimmen völlig mit jenen des d-Inosits überein; die beiden Isomeren können durch Erwärmen nicht in einander übergeführt werden.

Das Hexacetat des l-Inosits ist amorph, linksdrehend ($\alpha_D = -10^0$) und verhält sich im Uebrigen genau so wie das des d-Inosits, das Hexabenzoat krystallisirt in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 252°.

Der Methyläther, $C_7H_{14}O_6$ oder $C_6H_{11}(CH_3)O_6$, findet sich als „Quebrachit" in der Quebrachorinde, und krystallisirt in wasserfreien Prismen vom spec. Gewichte 1,54 bei 0°, die sich nicht in Aether, ziemlich gut in Alkohol, und leicht in Wasser lösen (bei 10° in 1,7 Thln.); er schmeckt sehr süss, schmilzt bei 186°, siedet im Vacuum bei 200° und sublimirt dabei in schönen Nadeln, zeigt Linksdrehung ($\alpha_D = -80^0$), und ist nicht gährungsfähig. FEHLING'sche Lösung reducirt er nicht, wohl aber heisse ammoniakalische Silberlösung; mit Salpetersäure giebt er die nämliche Reaction wie d-Inosit.

Schwefelsäure erzeugt eine Sulfosäure, Salpetersäure eine Nitroverbindung. Das Acetat krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 89°, löst sich in Aether, und wird durch verdünnte Säuren oder Alkalien nicht verseift. Ammoniakalischer Bleiessig fällt eine weisse Verbindung aus.

## F. Der Racemo-Inosit (Para-Inosit).

Den Racemo- oder Para-Inosit erhielten MAQUENNE und TANRET (C. r. 110, 86) durch Vermischen von Lösungen gleicher Theile d- und l-Inosit, wobei keine Wärmeentwickelung stattfindet (BERTHELOT, C. r. 110, 1244). Er bildet weisse Krystalle

der Formel $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$, krystallisirt aber aus kaltem Wasser, ebenso wie der d-Inosit, krystallwasserfrei, schmilzt bei 253°, ist optisch inactiv, und löst sich bei 11° erst in 26, bei 15° in 22 Thln. Wasser. Die Lösungswärme des festen Racemo-Inosits beträgt —7,74 Cal. für 1 Mol., so dass man +3.36 Cal. als Verbindungswärme der Componenten betrachten kann (BERTHELOT, a. a. O.); die Verbrennungswärme ist 3676,8 cal. für 1 g. 661,8 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 318 Cal. (BERTHELOT und MATIGNON, C. r. 111, 11). Das Hexacetat schmilzt bei 216°, das Hexabenzoat bei 217°.

Zum d- und l-Inosit verhält sich der Racemo-Inosit, so wie zur d- und l-Weinsäure die Traubensäure, d. h. die Inactivität ist durch die entgegengesetzten Drehungsvermögen seiner Componenten bedingt, und durch Zerlegung kann man diese in optisch activer Form wieder abscheiden.

## G. Der i-Inosit (Anti-Inosit, Meso-Inosit, Phaseomannit, Nucit, Dambose).

### 1. Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen. Der i-Inosit, der sich zum d- und l-Inosit verhält, wie die Anti- oder Meso-Weinsäure zur d- oder l-Weinsäure, der also optisch inactiv infolge seiner Constitution, und daher nicht in Isomere von entgegengesetzter Rotation spaltbar ist, findet sich im Thier- und Pflanzenreiche so weit verbreitet. dass man nicht umhin kann, eine nähere Beziehung desselben zu den echten Zuckerarten oder zu deren Muttersubstanzen anzunehmen (z. B. zur Stärke, nach VOHL [A. 101, 50]), etwa in der Art, dass eine der stereoisomeren Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ infolge ihrer Configuration besondere Neigung zeige, sich unter Ringschliessung in die cyklische Form $(CHOH)_6 = C_6H_{12}O_6$ umzulagern.

Entdeckt wurde der i-Inosit von SCHERER (A. 73, 322) im Muskelfleische; SOKOLOW (A. 81, 375) fand ihn im Herzmuskel. CLOËTTA (A. 99, 289) in Lunge, Leber, Niere und Milz des Ochsen, MÜLLER (A. 103, 140) im menschlichen Gehirne, und KÜLZ (F. 16, 135) im Pankreas, in manchen Transsudaten und Cystenflüssigkeiten, im Harne der an Morbus Brightii und Diabetes insipidus Erkrankten, sowie im Harne Gesunder nach übermässiger Wasserzufuhr. Nach HOPPE-SEYLER sollen Spuren Inosit auch in jedem normalen Harne vorkommen, was indess KÜLZ nicht bestätigen konnte.

Beim Peptonisiren von thierischem Eiweiss mit Pankreas entsteht nach DANILEWSKY (B. 13, 2132; Bl. II, 41, 255) eine Tyrophenosit genannte Substanz $C_{21}H_{26}N_2O_9$, die man sich durch Zusammentritt von je 1 Mol. Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$, Inosit $C_6H_{12}O_6$, und Amidophenol $C_6H_7NO$, unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser, gebildet denken kann; bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie zunächst in Amidophenol und einen Körper $C_{15}H_{21}NO_8$, und weiterhin in Tyrosin und Inosit.

Im Pflanzenreiche findet sich Inosit in vielen Papilionaceen, besonders in den unreifen grünen Schnittbohnen (VOHL, A. 101, 50); ferner in den Samen von Erbsen, Linsen, Bohnen, Kressen, Akazien, und zwar theils vor der Zeit der Reife, theils erst nach Eintritt der Keimung (MARMÉ, A. 129, 122; FICK, Chz. 11, 676); sodann in den Blättern des Spargels, des Löwenzahnes, des Fingerhutes, des Eisenhutes, der Eiche, der Esche, und des Nussbaumes (GINTL, Centr. 68, 800; GINTL und REINITZER, M. 3, 745; MAQUENNE, Chz. 10, 1623; TANRET und VILLIERS, C. r. 84, 393 und A. ch. V, 23, 389); weiterhin in der Queckenwurzel, in den Aconitum-Knollen, in den Sprossen der Kartoffel, in der Rebthränenflüssigkeit, sowie in allen Theilen des Weinstockes (NEUBAUER und CANSTEIN, B. 6, 1411; MACH, Ann. Önol. 6, 409; HILGER und GROSS, L. V. 33, 170), namentlich auch im jungen Weinlaube (NEUBAUER, L. V. 16, 427) und im Traubensafte (HILGER A. 160, 334); endlich in zahlreichen anderen Rankengewächsen (FICK, a. a. O.), in vielen Pilzen, z. B. Clavaria crocea und Lactarius piperatus (MARMÉ, a. a. O.), sowie in der Hefe (NÄGELI, B. 11, 1687). Zu erwähnen ist auch das Vorkommen des Inosits als Monomethyläther (sog. Bornesit) im Kautschuk von Borneo, und als Dimethyläther (sog. Dambonit) im Kautschuk von Gabon; die Identität der von GIRARD (C. r. 67, 820) aus diesen Aethern dargestellten sog. Dambose mit Inosit, erkannte MAQUENNE (C. r. 104, 1853).

**Darstellung.** Aus Fleisch erhält man Inosit, indem man es mit Wasser erschöpft, die mit Essigsäure versetzte Lösung aufkocht, das Filtrat mit Bleizucker versetzt, nach nochmaliger Filtration den Inosit mit Bleiessig ausfällt, den Niederschlag unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die concentrirte wässerige Lösung mit starkem Alkohol versetzt (CLOËTTA, A. 99, 289). Aus Pflanzensäften isolirt man den Inosit nach HILGER (A. 160, 333), indem man den mit Baryt oder Kalkmilch neutralisirten wässerigen Auszug mit Bleizucker versetzt, das Filtrat

mit Bleiessig fällt, und die wie oben dargestellte concentrirte wässerige Lösung in ein Gemisch von 10 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether einträgt. MAQUENNE räth (C. r. 104, 297), auf die concentrirte syrupdicke Lösung 7 bis 8 Volumprocente concentrirte Salpetersäure einwirken zu lassen, wobei heftige Reaction und Zerstörung fast aller Beimengungen erfolgt, sodann mit 4 bis 5 Vol. Alkohol von 90 Proc. und 1 Vol. Aether zu fällen, nach 24 Stunden zu filtriren, den rohen Inosit aus verdünnter Essigsäure umzukrystallisiren, erforderlichen Falles nochmals mit Salpetersäure zu reinigen, zuletzt Reste von Gyps mittelst Barythydrat, und dessen Ueberschuss mit Ammoniumcarbonat zu entfernen, zur Trockne einzudampfen, und aus Wasser umzukrystallisiren. Nach FICK (Chz. 11, 676) gelingt jedoch die Abscheidung selbst geringer Mengen Inosit rascher und sicherer, wenn man statt mit Wasser mit Alkohol von 60 bis 70 Proc., unter andauerndem Kochen extrahirt, heiss abpresst, und den Alkohol abdestillirt, wobei sogleich Krystallisation erfolgt.

Eine Synthese des Inosits ist bisher nicht gelungen; die von ROSENSTIEHL (C. r. 54, 178) versuchte Behandlung von Benzolhexachlorid $C_6H_6 . Cl_6$ mit Silberacetat war unter den gewählten Versuchsbedingungen erfolglos.

### 2. Eigenschaften.

Der i-Inosit krystallisirt aus Alkohol, sowie aus Wasser und Essigsäure von mehr als 50° C. in wasserfreien, Blumenkohl-ähnlich gruppirten Nadeln der Formel $C_6H_{12}O_6$, welche auch die Moleculargrösse richtig wiedergiebt (MAQUENNE, A. ch. VI, 12, 566); unterhalb 50° erhält man aber das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$ in grossen, sechsseitigen, durchsichtigen, doppeltbrechenden, sehr süss schmeckenden Krystallen des monoklinen Systemes, vom Axenverhältnisse $a:b:c = 1{,}0802:1:0{,}7869$ (ZEPHAROVICH, J. pr. I. 104, 491; VILLIERS, C. r. 84, 35; LEWIS, P. M. V, 29, 139). Letztere Krystalle verwittern leicht, verlieren bei 100 bis 110° ihr Krystallwasser und werden dabei undurchsichtig, und haben das spec. Gew. 1,524 bei 15°, während das des Anhydrides 1,752 bei 12° beträgt. Der i-Inosit schmilzt bei 225°, erstarrt bei langsamem Erkalten amorph, bei raschem krystallinisch, siedet im Vacuum unzersetzt bei 319° (MAQUENNE, a. a. O.), ist aber, bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen, auch an der Luft theilweise sublimirbar (TOLLENS, B. 15, 1633). Das Hydrat löst sich nach TANRET (C. r. 109, 908) bei 12° in 10 Thln., nach MAQUENNE bei 24° in

5,7 Thln. kaltem, und sehr leicht in heissem Wasser. Das Anhydrid löst sich in 7,5 Thln. Wasser von 15°, in 2,6 Thln. von 70°, sehr leicht in heissem Wasser, in 148,7 bezw. 17,4 Thln. Alkohol von 60 Proc. bei 15 bezw. 70° C., in 329,4 bezw. 40,3 Thln. Alkohol von 70 Proc. bei 15 bezw. 70° C., fast gar nicht in absolutem Alkohol, und nicht in Aether (FICK, Chz. 11, 676). Das spec. Gewicht der gesättigten, wässerigen Lösung des Hydrates ist nach GINTL (Centr. 68, 800) bei 10,5° 1,0280, nach VOHL (A. 105, 350) bei 20° 1,0548. Optische Activität ist nicht vorhanden. Die Lösungswärme beträgt + 3,38 Cal. für 1 Mol. (BERTHETOT, C. r. 110, 1244), die Verbrennungswärme des Anhydrides bei constantem Volum 3679,6 cal. für 1 g, und 662,3 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 662,3 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 315,7 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305); für dieselben Werthe fanden BERTHELOT und RECOURA (A. ch. VI, 13, 341): 3703,0 cal., 665,6 Cal. und 313,3 Cal.

Formel und Moleculargrösse des i-Inosits wurden von MAQUENNE endgültig festgestellt (C. r. 104, 297 und 1719), welcher auch seine Natur als Hexaoxy-Hexamethylen, über die ENGEL (Bl. II, 48. 99) schon früher Vermuthungen geäussert hatte, definitiv aufklärte; der daraufhin unternommene Versuch, Inosit aus einem der Benzol-Hexachloride $C_6H_6 . Cl_6$ mittelst Silberacetates darzustellen, glückte jedoch ebensowenig wie jener ROSENSTIEHL's (siehe oben).

Mit Bierhefe und anderen Saccharomyceten, sowie mit Schizosaccharomyces octosporus (BEYERINCK, Centr. 94 b., 614), gährt der Inosit nicht, mittelst gewisser Spaltpilze erhielten indessen VOHL (B. 9, 984), neben Propionsäure und Buttersäure, gewöhnliche Milchsäure, und HILGER (A. 160, 336) Paramilchsäure; vermuthlich benutzte Letzterer ein anderes Ferment, und es liegt jedenfalls kein Grund vor, die Richtigkeit seiner Angabe anzuzweifeln, wie dies früher mehrfach geschehen ist (NENCKI und SIEBER, M. 10, 540). Durch den, fälschlich als Ananas-„Hefe" bezeichneten Schimmelpilz von KAYSER (Centr. 92, 483) wird Inosit gleichfalls vergohren.

Natriumamalgam wirkt nach FICK und nach MAQUENNE (a. a. O.) auf Inosit nicht ein; die Halogene, sowie Phosphortrichlorid verändern ihn in der Kälte nicht, bei 100 bis 140° wirken sie aber zersetzend, und erzeugen Chinon und substituirte Chinonderivate (GIRARD, C. r. 67, 820; MAQUENNE, a. a. O.). Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure geben beim Kochen keine Lävulinsäure

(TOLLENS, A. 227; 229 und 243, 314), und beim Eindampfen zur Trockne scheidet sich der Inosit unverändert wieder ab; die Reduction durch anhaltendes Erhitzen mit 15 Thln. concentrirtem Jodwasserstoff auf 170°, ergiebt Phenol, Trijodphenol, und etwas Benzol. Oxalsäure wird beim Erhitzen mit Inosit bereits unterhalb 100° zersetzt, und es entweichen Kohlensäure und Ameisensäure (LORIN, Bl. II, 48, 235); die nämlichen Producte erzeugen Uebermangansäure und Chromsäure schon in der Kälte. Verdünnte Salpetersäure wird erst beim Abdampfen zersetzt, und es hinterbleibt Oxalsäure; mittelst concentrirter Säure erhielt MAQUENNE (C. r. 104, 297) bei 100°, neben Oxalsäure, das Tetraoxychinon $C_6(OH)_4O_2$ von NIETZKI und BENKISER (B. 18, 805; 20, 322); in alkoholischer Lösung an der Luft stehend, und nach schwachem Ansäuern mit Baryt gefällt, giebt dieses das Baryumsalz $C_6O_6Ba$ der Rhodizonsäure (Dioxydichinon), und bei weiterer Oxydation das Trichinonhydrat oder Trichinoyl $C_6O_6 + 8H_2O$, das mit schwefliger Säure wieder in Tetraoxychinon, und beim Eindampfen mit Kali in krokonsaures Kalium $C_5K_2O_5 + 2H_2O$ übergeht. — Siedende Alkalien verändern den Inosit nicht, und er reducirt daher FEHLING'sche Lösung nicht (wohl aber, nach MAQUENNE, mit Natron versetzte ammoniakalische Silberlösung); bei der Kalischmelze entsteht hauptsächlich Oxalsäure.

### 3. Verbindungen.

Während FICK (a. a. O.) Verbindungen des Inosits mit Basen oder Doppelsalze desselben, nicht darzustellen vermochte, fand GIRARD (C. r. 67, 820), dass beim Vermischen methylalkoholischer Lösungen von Inosit und Barythydrat ein weisser Niederschlag $C_6H_{12}O_6 . BaO$ entsteht; desgleichen fällt auf Zusatz alkoholischen ammoniakalischen Bleiessigs ein basisches Bleisalz, $(C_6H_{11}O_6)_2 . Pb + PbO$, in weissen, wasserlöslichen Körnern aus. Versetzt man eine wässerige Inositlösung mit Bleiessig, so wird eine durchsichtige, in Wasser unlösliche Gallerte abgeschieden, die an der Luft rasch kleisterartig wird, und über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $2(C_6H_{12}O_6) + 5PbO$ zeigt (CLOËTTA, A. 99, 289).

Mit Borsäure und Boraten verbindet sich Inosit nicht (LAMBERT, C. r. 108, 1016). Kalte concentrirte Schwefelsäure ergiebt, nach GIRARD (a. a. O.), eine syrupöse Sulfosäure $C_6H_8SO_{?}$ (?), die sich in Wasser und Alkohol löst, reducirend wirkt, und gummöse, in Alkohol unlösliche Blei- und Baryumsalze bildet.

Sättigt man 1 Thl. kalte concentrirte Salpetersäure mit gepulvertem wasserfreiem Inosit, setzt zu der klaren Lösung 2 Thle. Vitriolöl, fällt mit Wasser, und löst die ausfallende sandige Masse in heissem Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten Hexanitroinosit $C_6H_6(NO_3)_6O_6$, und beim Verdunsten der Mutterlauge Trinitroinosit $C_6H_9(NO_3)_3O_6$ aus (Vohl, B. 7, 106; Champion, C. r. 73, 114). Letzterer krystallisirt in weissen, sehr beständigen Nadeln, ersterer in rhombischen, wasserunlöslichen, in Alkohol aber löslichen, sehr explosiven Tafeln und Säulen vom Schmelzp. 120°; er reducirt Kupfer- und Silberlösung, giebt mit alkoholischem Kali Trichinonhydrat und andere Oxychinon-Derivate, mit alkoholischer Schwefelsäure Inosit und Aether der salpetrigen Säure, und mit heisser Kalilauge, sowie mit Essigsäure und Eisenfeile, Ammoniak und andere Zersetzungsproducte, aber keine Amidoverbindungen (Maquenne, C. r. 104, 1719; Bl. II, 48, 54).

Ein Tetracetat und ein Pentacetat des Inosits und zugleich auch einen Acetochlorinosit, erhielt Fick (Centr. 87, 452) durch Kochen von Inosit mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid; das Pentacetat bildet monokline Krystalle vom Schmelzp. 216°, ist unzersetzt flüchtig, unlöslich in Wasser, aber löslich in heissem absolutem, mit etwas Eisessig versetztem Alkohol. Das Hexacetat, $C_6H_6(C_2H_3O)_6O_6$, gewann Maquenne (a. a. O.) durch Acetyliren unter Zusatz von etwas Chlorzink, das hierbei die Reaction in keiner Weise verändert (Tanret, C. r. 120, 194); es krystallisirt in kleinen, in Wasser unlöslichen, in heissem Alhohol löslichen Tafeln, schmilzt unter Sublimation bei 212°, siedet im Vacuum bei 234°, und wird durch alkoholisches Kali oder starke Säuren glatt verseift. Geschmolzen, erstarrt es nach Tanert (C. r. 120, 630) amorph, und schmilzt dann schon bei 60°; erhält man es jedoch längere Zeit im Schmelzen, so wird es, unter starker Wärmeentwickelung, wieder krystallinisch, und zeigt dann auch wieder den höheren Schmelzpunkt. Ganz ähnlich verhält sich das krystallirte Hexabenzoat, $C_6H_6(C_7H_5O)_6O_6$, das bei 258° schmilzt. — Ein Hexachlorhydrin des Inosits $C_6H_6.Cl_6$ darzustellen, gelingt nicht (Maquenne, C. r. 104, 1719).

Der Monomethyl-Aether des Inosits, $C_6H_{11}(CH_3)O_6$, findet sich als sog. Bornesit im Kautschuk von Borneo (Girard, C. r. 73, 426, und 77, 995), und lässt sich aus den Waschwässern der Kautschukfabriken isoliren (Flint und Tollens, A. 272, 288). Er bildet weisse, durchsichtige, leicht in Wasser, aber nur wenig in Alkohol lösliche rhombische Prismen, die bei 199 bis 203° schmelzen,

und bei 205° fast unzersetzt sublimiren; er besitzt Rechtsdrehung ($\alpha_D = +31,6°$), ist nicht gährungsfähig, wirkt nicht reducirend. und liefert eine, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nitroverbindung vom Schmelzp. 35°. Beim einstündigen Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 120° zerfällt der Bornesit in Jodmethyl und i-Inosit, dessen Identität mit der früher Dambose genannten Zuckerart MAQUENNE erkannte (A. ch. VI, 12, 566).

Der Dimethyl-Aether des Inosits, $C_6H_{10}(CH_3)_2O_6$, oder Dambonit, ist ein Bestandtheil des Kautschuks von Gabon, und bildet sehr süss schmeckende, weisse, hexagonale Prismen oder lange Nadeln, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bei 195° schmelzen, und bei 210° ohne Zersetzung sublimiren (GIRARD, C. r. 67, 820). Der Dambonit ist optisch inactiv, gährt nicht, wirkt nicht reducirend, und wird von verdünnten Säuren und concentrirten Alkalien selbst bei 100° nicht angegriffen; concentrirte Schwefelsäure verkohlt ihn, starke Salpetersäure erzeugt Ameisensäure, Oxalsäure und Zuckersäure(?). Ein Tetracetat $C_6H_6(O.C_2H_3O)_4(O.CH_3)_2$, erhielt MAQUENNE (a. a. O.) in Gestalt feiner, in Wasser unlöslicher Nadeln, die bei 193° schmelzen, und bei 335 bis 340° unter theilweiser Zersetzung sublimiren; das analoge Tetrabenzoat ist ebenfalls bekannt, und krystallisirt in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 250°, die sich nicht in Wasser, und kaum in heissem Alkohol lösen. Durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Dambonit und Jodkalium gewann GIRARD (a. a. O.) ein schön krystallisirtes Doppelsalz $C_6H_{10}(CH_3)_2O_6 + KJ$. Beim Erhitzen von Dambonit mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure auf 100 bis 120°, zerfällt er in Jodmethyl und Inosit.

Mit Phenylhydrazin und Natriumbisulfit verbindet sich der Inosit nicht (FISCHER, B. 17, 579; MAQUENNE, a. a. O.).

### 4. Nachweis.

Wie bereits erwähnt, reducirt Inosit die FEHLING'sche Lösung nicht, wohl aber eine mit Natron versetzte ammoniakalische Silberlösung.

Verdampft man Inosit mit etwas Salpetersäure fast zur Trockne, fügt etwas ammoniakalische Chlorcalciumlösung zu, und verdunstet abermals vorsichtig zur Trockne, so erhält man eine rosenrothe Färbung, durch welche noch 0,5 mg Inosit mit Sicherheit nachzuweisen ist (SCHERER, A. 73, 322). Nimmt man statt Chlorcalcium ammoniakalisches Strontiumacetat, so beobachtet man

noch bei Anwendung von 0,3 mg Inosit intensive Violettfärbung (SEIDEL, Chz. 11, 676). Die färbenden Substanzen sind nach MAQUENNE Salze des Tetraoxychinons und der Rhodizonsäure. Versetzt man, nach GALLOIS (F. 4, 264), einige Tropfen Inositlösung mit einem Tropfen Quecksilberoxydnitrat-Lösung, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der beim Erwärmen erst weissgelb, dann dunkelroth wird, beim Erkalten verschwindet, bei neuem Erwärmen aber wiederkehrt.

Farbenreactionen mit Phenolen giebt der Inosit nicht (MOLISCH, M. 7, 198).

## H. Der Scyllit.

Der Scyllit, $C_6H_{12}O_6$, findet sich in Leber, Milz und Nieren gewisser Knorpelfische, namentlich des Hais, Rochens, und Dornhais, und lässt sich durch Extrahiren dieser Theile mit Alkohol, und durch Fällen mit Bleiessig, leicht rein gewinnen. Er bildet glasglänzende, monokline, kein Krystallwasser enthaltende Prismen, schmeckt schwach süss, ist in Wasser ziemlich leicht löslich (in 10 Thln.), in absolutem Alkohol unlöslich, wirkt nicht reducirend, und wird aus concentrirter Lösung durch Bleiessig in Form einer kleisterartigen, gallertigen Bleiverbindung ausgefällt. Siedende concentrirte Natronlauge verändert den Scyllit nicht, siedende concentrirte Schwefelsäure zerstört ihn erst beim Kochen; in concentrirter Salpetersäure ist er unzersetzt löslich, bildet aber keine Nitroverbindung, sondern fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus (STAEDELER u. FRERICHS, J. pr. I, 73, 48). Die SCHERER'sche Inositreaction zeigt er nicht.

## I. Der Quercinit (Quercin).

Der Quercinit ist nach DELACHANAL u. VINCENT (C. r. 104, 1855) in manchen Mutterlaugen des Quercites vorhanden, und hat die Formel $C_6H_{12}O_7$ oder $C_6H_6(OH)_6$. Aus kaltem Wasser krystallisirt er als Hydrat, in grossen, durchsichtigen, hexagonalen Prismen, die an der Luft liegend ihr Krystallwasser verlieren, und dabei trüb und undurchsichtig werden. Während dieses Verwitterungs-Vorganges findet eine Umwandlung der Krystalle in kleine klinorhombische Prismen vom Axenverhältnisse $a:b:c = 1:0{,}5526:0{,}2125$, $\beta = 62^0\ 21'$ statt (FRIEDEL, C. r. 105, 95), welche dem Anhydride des Quercinits angehören, und stets

erhalten werden, wenn man das Hydrat (oder auch das Anhydrid) aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Der Quercinit schmilzt bei 342°, löst sich wasserfrei in 66 Thln. Wasser von 15°, leicht in siedendem Wasser, nicht aber in Alkohol und Aether, hat kein Drehungsvermögen, ist gährungsunfähig, reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung, und giebt SCHERER's Inositreaction. Er bildet eine krystallisirte Natriumverbindung, sowie eine gelatinöse Bleiverbindung, die beim Fällen mit Bleiessig entsteht, liefert ein Hexacetat $C_6H_6(C_2H_3O)_6O_6$, dessen rhombische Prismen bei 301° schmelzen und dabei leicht sublimiren, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol schwer löslich, in heissem Essigsäureanhydrid aber leicht löslich sind, und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

## K. Die Phenose.

Die Phenose, $C_6H_{12}O_6$, erhielt CARIUS (A. 136, 323) aus dem Benzol-Trichlorhydrin $C_6H_6(ClOH)_3$, welches beim längeren Stehen von Benzol mit unterchloriger Säure im Dunkeln entsteht, und dünne, sehr hygroskopische, wenig in Wasser, sehr leicht aber in Alkohol, Aether, und Benzol lösliche Blättchen vom Schmelzp. 10° bildet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff giebt es Hexyljodid, durch starke Alkalien wird es rasch gänzlich zersetzt, durch sechs- bis achtstündiges Erwärmen der einprocentigen Lösung mit 3 Mol. Soda aber allmählich in Phenose übergeführt: $C_6H_9Cl_2O_3 + 3H_2O = 3HCl + C_6H_{12}O_6$; man neutralisirt genau mit Salzsäure, verdunstet die durch Extrahiren mit Aether von gleichzeitig gebildeter Benzoësäure gereinigte Lösung vorsichtig fast bis zur Trockne, zieht den Rückstand mit starkem Alkohol aus, fällt noch vorhandenes Chlor durch Bleizucker und im Filtrat die Phenose mit ammoniakalischem Bleiessig, und zerlegt schliesslich mit Schwefelwasserstoff. Nach RENARD (C. r. 92, 965) entsteht Phenose auch bei der Elektrolyse des Toluols in alkoholischer, mit Schwefelsäure versetzter Lösung. BAEYER (B. 25, 1038) betrachtet Einheitlichkeit und Reinheit der CARIUS'schen Phenose als fraglich, und DRECHSEL (J. pr. II, 38, 65) konnte auch RENARD's Angaben nicht bestätigen.

Die Phenose ist eine süsse, amorphe, zerfliessliche Masse, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether löst, bei 100° unter Caramelgeruch Zersetzung erleidet, und von Alkalien und Säuren unter Bildung von Humusstoffen und einer amorphen

zerfliesslichen Säure $C_6H_{12}O_6$(?) zerstört wird. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure, beim Destilliren mit Jodwasserstoff Hexyljodid, und beim Fällen mit ammoniakalischem Bleiessig eine weisse, flockige Verbindung $C_6H_6Pb_3O_6$. Die Phenose reducirt Kupferlösung langsam, Silberlösung rasch, löst Kalk, Baryt, Kupferoxyd, und Bleioxyd, und gährt nicht mit Hefe; gewisse Spaltpilze scheinen aber Milchsäure zu bilden (Löw, B. 14, 451).

## L. Das Hexaoxymethylen (polymeres Trioxymethylen?).

Das Hexaoxymethylen $C_6H_{12}O_6$ entsteht, neben Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Glykolsäure, und Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ (polymerem Methylaldehyd), bei der Elektrolyse angesäuerter Mannit-, Glycerin-, und Glykol-Lösungen (Renard, A. ch. V, 17, 311), kann aber, wie es scheint, auch direct aus Methylaldehyd erhalten werden (Lösekann, B. 24, R. 196). Es ist ein gelber, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Syrup, bräunt sich bei 100° unter Entwickelung von Caramelgeruch, ist nicht gährungsfähig, wirkt reducirend, und wird durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure; Baryt fällt aus der alkoholischen Lösung das Doppelsalz $4\,C_6H_{12}O_6 + 3\,BaO$. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung entsteht eine Verbindung $C_6H_{12}S_4O_2 + H_2O$, welche amorphe wachsartige Körner vom Schmelzp. 80° bildet, bei 100° siedet, und sich in kaltem Wasser schwer, in Alhohol und Aether gar nicht löst.

Als ein Derivat dieses, seiner Natur nach noch wenig erforschten Hexaoxymethylens, ist vielleicht die sog. Lampensäure $C_6H_{12}O_9 + 3\,H_2O$, oder $(CH_2O)_6.O_3 + 3\,H_2O$ von Legler (B. 18, 3343; Centr. 88, 1604) zu betrachten.

Zweiter Theil.

# Disaccharide.

---

## I. Derivate der Pentosen.

### Die Di-Arabinose (Arabinon).

Die Di-Arabinose, von O'SULLIVAN Arabinon genannt (N. 61, 23), erhält man bei der Einwirkung verdünnter Säure auf die, durch Hydrolyse verschiedener Arten Arabinsäure (siehe diese) entstehenden Zwischenproducte, die hierbei in weniger zusammengesetzte Säuren und in Arabinon zerfallen.

Die Di-Arabinose hat die Formel und Moleculargrösse $C_{10}H_{18}O_9$ und verbleibt beim Eindunsten ihrer Lösung im Vacuum, und bei vorsichtigem Trocknen unterhalb 80°, als amorphe, glasige Masse, die starke Rechtsdrehung besitzt ($\alpha_D = +198{,}8^0$), etwa 58,8 Proc. vom Reductionsvermögen des Traubenzuckers zeigt, und bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure quantitativ, gemäss der Gleichung $C_{10}H_{18}O_9 + H_2O = 2\,C_5H_{10}O_5$, in l-Arabinose übergeht. Sie steht demnach zur l-Arabinose im nämlichen Verhältnisse, wie z. B. Maltose (s. diese) zum Traubenzucker.

## II. Derivate der Hexosen.

### A. Der Rohrzucker (Saccharose, Saccharobiose).

#### 1. Vorkommen, Darstellung, Formel.

Vorkommen. Der Rohrzucker findet sich, theils in grösserer, die technische Gewinnung lohnender Menge, theils als nebensächlicher Bestandtheil, in einer sehr grossen Anzahl Familien des Pflanzenreiches, und zwar vorzugsweise, jedoch nicht ausschliesslich, in solchen Theilen der Pflanzen, die keinen Chlorophyllgehalt besitzen (JODIN, Bl. II, 31, 137).

Der Saft der wilden Saccharumarten, z. B. Saccharum spontaneum, enthält 2 bis 4 Proc. Rohrzucker (WINTER, D. Z. 15, 536), der des reifen Zuckerrohres 14 bis 26 Proc. (JCERY, A. ch. IV, 5, 350; BONÂME, S. ind. 44, 395; NITZSCH, D. Z. 13, 486), der der reifen Zuckerhirse 10 bis 18 Proc. (JACKSON, C. r. 46, 55; WACHTEL, Ö. 8, 822; MEUNIER, Z. 30, 340; RIFFARD, S. ind. 40, 509), der des Süssmaises 8 bis 11 Proc. (WASHBURN und TOLLENS, B. 22, 1047). Auch das Getreide, das in reifem Zustande nach ASBÓTH (Chz. 11, 53) keinen oder nur sehr wenig Zucker aufweisen sollte, enthält beträchtliche Mengen desselben, und zwar sowohl der Weizen, als auch der Roggen, der Hafer, der Buchweizen, und die Gerste (O'SULLIVAN, Chz. 9, 1806; SCHULZE und FRANKFURT, B. 27, 62; Z. 44, 100). In gekeimter Gerste fanden KÜHNEMANN (B. 8, 202), O'SULLIVAN (Centr. 90b., 184), DÜLL (Chz. 17, 68), und LINDET (C. r. 117, 668) 0,6 bis 3 Proc. Rohrzucker, neben 2,7 bis 6,3 Proc. reducirendem Zucker und Maltose, ja nach SIEBEL (Centr. 90b., 584) können die Blattkeime bis 30 Proc. ihrer Trockensubstanz an Rohrzucker führen. Das lufttrockene Gerstendarrmalz enthält, neben reducirendem Zucker, Maltose, und linksdrehendem Gummi (Galaktoxylan?), bis zu 3 oder 4 Proc. und mehr seiner Trockensubstanz an Rohrzucker (O'SULLIVAN, Chz. 9, 1806; DÜLL, Chz. 17, 68; AMTHOR, Z. ang. 1892, 319; JAIS, Chz. 17, R. 275; PRIOR, Centr. 94b., 393; JALOWETZ, Chz. 18, 39, Chz. 18, R. 294 und Z. ang. 1895, 209; EHRICH, Chz. 18, R. 70), die Bierwürze zuweilen 6 bis 8 Proc.

Reife Bohnen, Erbsen, Wicken, Sojabohnen, Schminkbohnen, und Ackerbohnen, ferner reife Hanf- und Sonnenblumen-Samen zeigen, neben anderen Zuckerarten und Kohlehydraten, 4 bis 6 Proc. Zuckergehalt (MAXWELL, L. V. 36, 15; SCHULZE und STEIGER, L. V. 39, 269; SCHULZE und FRANKFURT, B. 27, 62; MORAWSKI und STINGL, M. 8, 83), die unreifen Kleesamen 1 bis 8 Proc. (LADD, Am. 10, 49), die lufttrockenen etiolirten Keimlinge von Lupinus luteus 4 Proc. (SCHULZE, Bot. 7, 280).

In Nüssen, Haselnüssen, süssen und bitteren Mandeln sind 2 bis 5 Proc. Rohrzucker vorhanden (PELOUZE, C. r. 40, 608; LEHMANN, Centr. 74, 200), in Kaffeebohnen 5 bis 8 Proc. (STENHOUSE, Centr. 57, 53; SCHULZE, Chz. 17, 1263; EWELL, Am. 14, 373), im Fruchtfleische derselben 2 bis 3 Proc. der Trockensubstanz (SUTTNER, Ö. 13, 848), und in jenem der sog. Kaffeenuss (Gymnocladus canadensis) 15 Proc. (STONE und TEST, Am. 15, 660).

Im Safte zahlreicher Palmenarten, z. B. Arenga saccharifera, Phönix silvestris, Caryota urens, Borassus flabelliformis, Cocus nucifera, u. s. f., sind 3 bis 6 Proc. Rohrzucker enthalten (BERTHELOT, A. ch. III, 7, 351), in der Milch reifer Cocosnüsse 4 bis 5 Proc. (SLYKE, Am. 13, 129) zuweilen sogar 9 bis 13 Proc. (CALMETTE, Centr. 94 b., 394), im Safte des amerikanischen Butternussbaumes 4 bis 5 Proc. (WILEY, N. 51, 88), im Fruchtfleische des Brotfruchtbaumes 1 bis 6 Proc. und in jenem von Sahagunia Peckoltii 8 bis 10 Proc. (PECKOLT, Chz. 15, R. 280), im Safte des Zuckerahornes 3 bis 4 Proc. (WILEY, N. 51, 88), und im Safte der Birke und des Johannisbrotbaumes 2 bis 4 Proc. (BERTHELOT, A. ch. III, 7, 351). Auch manche Arten Manna, z. B. die von Tamarix gallica, bestehen nach BERTHELOT bis zu 55 Proc. aus Saccharose.

Die Wurzeln des Krapps und auch die verwandter Rubiaceen, führen 6 bis 8 Proc. Rohrzucker (STEIN, J. pr. I, 107, 444; BERGAMI, B. 20, 2246; PERKIN und HUMMEL, S. 63, 1160), die nordamerikanischen Yampwurzeln (von Carum Gairdneri) 10 bis 12 Proc. (TRIMBLE, Chz. 15, R. 344), die Ipecacuanhawurzeln 2 bis 5 Proc. (MERCK, Chz. 15, 20; CRIPPS und WHITEY, Pharm. Journ. 22, 170), die Erdnusskeime und Erdnüsse 4 bis 12 Proc. (BURCKHARD, N. Z. 17, 206; ANDOUARD, J. ph. V, 28, 481; SCHULZE, Chz. 18, 799), die Zwiebeln 10 bis 11 Proc. (KAYSER, L. V. 29, 461; Z. 33, 907), die Süsskartoffeln oder Bataten 1 bis 2 Proc. (STONE, B. 23, 1406); auch der Zucker der unreifen Kartoffeln, der süss gewordenen Kartoffeln, und der etiolirten Kartoffelkeimlinge ist grösstentheils, oft sogar ganz, Rohrzucker (MÜLLER-THURGAU, L. J. 14, 909; SCHULZE, Z. 38, 216 und L. V. 34, 408; SELIWANOFF, Centr. 91, 55).

Das Vorkommen des Rohrzuckers in der Runkelrübe und deren Abarten wurde zuerst von MARGGRAF (Ber. d. Berliner Akad. 1747) beobachtet, und durch Reindarstellung des Zuckers wissenschaftlich bewiesen; diese Entdeckung OLIVIER DE SERRES zuzuschreiben, liegt keinerlei Berechtigung vor, denn in seinem 1590 erschienenen „Théâtre d'Agriculture“ sagt derselbe (II. 247) von der Rübe nur: „Le jus qu'elle rend en cuisant, est semblable à sirop de sucre“, und diese Bemerkung bezieht sich überdies auf die rothe Rübe. Während die wilde Stammform der Rübe nur 1 bis 3 Proc. Zucker enthält, ist bei gezüchteten Zuckerrüben schon ein Gehalt von 26 Proc. beobachtet worden (BRIEM, Z. B. 15, 245), und zwar ist, wie PELOUZE schon 1837

zeigte (A. ch. II, 47, 411), in der frischen reifen Rübe nur Rohrzucker vorhanden und kein Invertzucker. In den Futterrüben finden sich 7 bis 10 Proc. Rohrzucker (GILBERT, N. Z. 23, 107), ebenso in den rothen Rüben (FARADAY, 1813; PFABE, Chz. 16, 1521), den Moorrüben (SCHMIDT, A. 83, 326; SCHULZE, L. V. 34, 408), und den Möhren (RITTHAUSEN u. DIETRICH, N. Z. 23, 107).

Wie KAYSER nachwies (L. V. 29, 461; Z. 33, 907), enthalten auch junge Fichtentriebe 1,46 Proc. Rohrzucker, und Fichtennadeln 1,81 Proc., neben 0,65 bezw. 0,83 Proc. Invertzucker, desgleichen der Samenstaub von Fichten und Tannen, so dass im Tannenhonig zuweilen 12 bis 16 Proc. Rohrzucker angehäuft sind (AMTHOR und STERN, Z. ang. 1889, 575). Im Kiefer-Pollen finden sich 11 bis 13 Proc. Rohrzucker vor (SCHULZE, L. V. 34, 408; SCHULZE und PLANTA, H. 10, 316; KRESLING, A. ph. 229, 389 und 409); aber auch der Haselnuss-Pollen enthält 14,7 Proc. (SCHULZE und PLANTA, a. a. O.), und selbst in den Sporen einiger Kryptogamen, z. B. Lycopodium clavatum, sind 2,12 Proc. nachgewiesen worden (LANGER, A. ch. III, 27, 289).

Erhebliche Zuckermengen, 0,3 bis 3,3 Proc., zeigen auch, besonders in der Zeit vor der Reife der betreffenden Früchte, die Blätter zahlreicher Gewächse, z. B. der Kirsche (KEIM, F. 30, 401), der Birne (KAYSER, a. a. O.), des Pfirsichbaumes (PETIT, C. r. 1873, 906), der Linde (BOUSSINGAULT, C. r. 74, 87), der Kartoffel (KAYSER, a. a. O.), der Zwiebel (KAYSER, a. a. O.), der Rübe (KAYSER, a. a. O.) u. s. f. Weinblätter mit Stielen führen 0,55 bis 0,96 Proc., solche ohne Stiele 1,03 bis 2,06 Proc. Rohrzucker, neben viel Invertzucker (SCHULZE, L. V. 34, 408; PETIT, a. a. O.; KAYSER, a. a. O.; ROOS und THOMAS, C. r. 114, 593); in den grünen Trieben sind 0,26 bis 0,41 Proc., im grünen Rebholze jedoch nur Spuren von Rohrzucker, neben viel reducirendem Zucker, vorhanden.

Im Safte zahlreicher Früchte lässt sich, neben beträchtlichen Mengen Invertzucker, gleichfalls viel Rohrzucker nachweisen; BUIGNET (A. ch. III, 61, 223) fand z. B. folgende Mengen in je 100 Thln. Früchten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Citronen . . . . | 0,41 | Orangen . . . . | 4,22 |
| Aepfel . . . . . | 0,43 | Mirabellen . . . | 5,24 |
| Rothbirnen . . . | 0,68 | Aprikosen . . . | 6,04 |
| Pfirsiche . . . . | 0,92 | Melonen . . . . | 8,00 |
| Reineclauden . . | 1,23 | Zwetschen . . . | 9,33 |
| Himbeeren . . . | 2,01 | Ananas . . . . | 11,33, |

und 100 ccm Saft enthalten, nach KULISCH (Z. ang. 1892, 560, und 1894, 147; L. V. 21, 427), KAYSER (Z. 33, 907), und LINDET (Bl. Ass. 11, 428) nachstehende Anzahl Gramme:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Süsskirschen . . . | 0,68 | Pfirsiche . . . | 9,33 |
| Himbeeren . . . . | 0,72 | Reineclauden . | 10,03 |
| Aepfel . . . . . | 0,75 | Zwetschen . . | 13,20 |
| Aprikosen . . . . | 7,03 | Mirabellen . . | 13,87. |

Als vorwiegender Bestandtheil findet sich Rohrzucker, nach KULISCH, im Fruchtfleische der Aprikosen und Pfirsiche (3,5 bis 5 Proc., in warmen Gegenden auch 6 bis 7,5 Proc.), sowie in jenem gewisser Sorten Pflaumen (5,5 bis 7 Proc.) und Aepfel (5 bis 6 Proc., zuweilen auch bis 8 Proc.). Sehr wenig, oder gar keinen Rohrzucker führen dagegen in der Regel, nach BUIGNET, KULISCH u. KAYSER (a. a. O.), die Erdbeeren, Himbeeren, Stachelbeeren, Brombeeren, Johannisbeeren, Heidelbeeren, Trauben, Feigen, Sauerkirschen, und die meisten Süsskirschen und Birnen. Die angegebenen Zahlen sind selbstverständlich sehr veränderlich, und sowohl ihre absoluten Höhen, als auch namentlich die Beziehungen zwischen Rohrzucker- und Invertzucker-Gehalt, variiren in hohem Grade mit der geographischen Lage des Bodens, mit der Witterung, den Vegetationserscheinungen, und vor Allem mit den Reifungsverhältnissen und dem Zeitpunkte der Analyse. Bei Aepfeln z. B. steigt der Zuckergehalt zur Reifezeit von 0,75 bis 6,27 Proc., und auf 100 Thle. Invertzucker kommen 8,5 bis 99,6 Thle. Rohrzucker (KULISCH, L. J. 21, 427; LINDET, Bl. Ass. 11, 428; VIVIEN, Bl. Ass. 11, 526); Kirschen enthalten anfangs Rohrzucker, der während der Reifezeit verschwindet, und erst am Schlusse derselben in kleiner Menge wieder auftritt (KEIM, F. 30, 401); in unreifen Bananen findet sich nur Stärke, in halbreifen viel Invertzucker, in gerade reifen nur Rohrzucker, der aber später durch ein diastatisches Enzym theilweise wieder invertirt wird (RICCIARDI, A. ch. 1883, 286; MIERAU, Chz. 17, 1021); der Saft der Agave führt nach BOUSSINGAULT (A. ch. V, 7, 433), der der Ananas nach LINDET (Bl. II, 40, 65), zur Reifezeit nur Rohrzucker, und selbst in den sauren Säften der Orange und Citrone steigt zur Zeit der Reife der Rohrzuckergehalt von 0,8 bis 8,1 Proc. und darüber (BERTHELOT und BUIGNET, C. r. 51, 894 und 1094; PARSONS, Am. 10, 487).

Auch in den Nektarien vieler Blüthen findet sich Rohrzucker vor, und scheidet sich aus dem süssen Safte von Rhododendron

ponticum, namentlich aber aus dem Blüthensafte einiger Orchideen der Gattung Aërides, oft in Krystallen von ansehnlicher Grösse aus (s. Näheres in KERNER's „Pflanzenleben" II, 168); BRACONNOT (J. pr. I, 30, 263) isolirte aus einer einzigen Blüthe von Cactus Ackermanni 0,1 g oder 13 Proc., WILSON (B. 11, 1835) aus einer Fuchsiablüthe 0,06 g. Der honigdicke Blüthensaft von Hoya carnosa enthält in der Trockensubstanz 87,44 Proc. Rohrzucker und 12,24 Proc. Invertzucker (PLANTA, H. 10, 227), und die getrockneten Blumenblätter von Bassia latifolia sollen zu 17 bis 20 Proc., jene von Bassia oleracea sogar zu 58 Proc. aus Rohrzucker bestehen (ELWORTHY, Centr. 78, 369; KLINGER und BUJARD, Centr. 87, 1173).

Ueber das Vorhandensein von Rohrzucker im Honig liegen viele verschiedene Angaben vor. Die Blüthensäfte der Pflanzen zeigen erstens schon an sich eine sehr abweichende Zusammensetzung, wie denn z. B. jener von Bignonia radicans 14,84 Proc. Invertzucker und 0,43 Proc. Rohrzucker, jener von Protea mellifera 17,06 Proc. Invertzucker und gar keinen Rohrzucker, jener von Hoya carnosa 4,99 Proc. Invertzucker und 35,65 Proc. Rohrzucker aufweist (PLANTA, H. 10, 227 und 360); zweitens aber scheint es, nach ERLENMEYER und PLANTA (H. 12, 327, und 13, 552), dass die Bienen, entgegen früher geäusserten Ansichten KRAUT's (Z. ch. 6, 359; Z. 14, 63), den Rohrzucker der Blüthensäfte theilweise zu invertiren vermögen, entweder mittelst der von ihnen ausgeschiedenen Ameisensäure, oder, was wahrscheinlicher ist, mittelst gewisser Enzyme. Jedenfalls ist aber ein grösserer Gehalt des Honigs an Rohrzucker kein sicherer Anhalt für stattgehabte Verfälschung, auch nicht wenn er Rechtsdrehung bewirkt, welche keineswegs, wie man früher annahm, ein ausschliessliches Kennzeichen mit Zuckersyrup versetzten, oder Dextrin-haltigen sog. Tannenhonigs ist, sondern auch zahlreichen echten Blüthenhonigen zukommt. SIEBEN fand in 27 von 60 Proben reinen Honigs keinen Rohrzucker, in 21 weniger als 2 Proc., und in 12 mehr als 2 Proc., im Maximum aber 8 Proc. (Z. 34, 857); in einer grossen Anzahl russischer Naturhonige waren, nach VILLARET (Centr. 93b., 614) 0 bis 12 Proc. Rohrzucker vorhanden, und im Honig der amerikanischen Wespenart Polybia apicipennis ist oft so viel Rohrzucker zugegen, dass er sich in grossen klaren Krystallen abscheidet (KARSTEN, J. pr. I, 71, 315). Der Honig von Bienen, deren Stöcke sich in der Nähe von Zuckerraffinerien befinden, kann nach BENSEMANN (Z. ang.

1, 117) 9 bis 13 Proc., nach LIPPMANN (Z. ang. 1, 633) selbst 16 Proc. und darüber an Rohrzucker enthalten, und ist doch nicht als gefälscht anzusehen.

Die Vertheilung der Saccharose in den zuckerführenden Organen der Pflanzen ist, früheren Anschauungen entgegen, keine gleichmässige. Im Zuckerrohre ist, nach ICERY (A. ch. 1865, 350), die Region des Markes zuckerreicher als die der Knoten, und diese wieder zuckerreicher als die der Rindentheile; doch ist der Zuckergehalt, ganz abgesehen von den durch die Vegetationszeit bedingten Veränderungen, in den verschiedenen Höhen selbst des nämlichen Rohres, sowie in den Ausknotungen und Zwischengliedern, beträchtlichen Schwankungen unterworfen (WINTER, D. Z. 12, 737). Entschieden unrichtig ist, nach KRÜGER (D. Z. 14, 1107), BASSET's Angabe, dass die einzelnen Markschichten desto zuckerärmer werden, je näher sie der Epidermis des Rohrstengels liegen. In der normalen Zuckerrübe wächst der Zuckergehalt vom Kopfe und vom Schwanze aus gegen die Mitte zu, so dass sich das Mittel desselben an zwei verschiedenen Stellen vorfindet: er wächst ferner, und zwar ringsum gleichmässig, von der Hauptaxe aus nach aussen zu, wird in den centralen Gefässbündelkreisen am grössten, und nimmt dann gegen die Rindenschicht zu wieder etwas ab. Die länglichen gestreckten Zellen, die dem Cambium zunächst liegen, sind zuckerreicher als das entferntere grosszellige Prosenchym; die, nach aussen nicht scharf begrenzte Zone der Parenchymzellen, deren kleinere regelmässig in der Nähe der Gefässbündel liegen, wird als Zuckerscheide bezeichnet, und je mehr Gefässbündel und Parenchymzonen eine Rübe besitzt, desto zuckerreicher ist sie. Infolge der angeführten Verhältnisse können die Differenzen im Zuckergehalte verschiedener Theilstücke, oder verschiedener concentrischer Schichten der nämlichen Rübe, zwei und mehr ganze Procente betragen (WIESNER; DE VRIES, Ö. 8, 417; SACHS, Z. 29, 1036; PROSKOWETZ, Z. 38, 269; MAREK, N. Z. 9, 125; PELLET, S. B. 16, 98 und Chz. 17, R. 198; BRIEM, Z. 42, 655 und Ö. 23, 11). Bei sog. Aufschussrüben findet sich auch in den oberirdischen Theilen krystallisirter Zucker in grösserer Menge, vermuthlich weil die Verholzung der Stengel seinen Transport in die Wurzeln erschwert oder hindert; die Wurzeln enthalten aber dabei ebenso vielen Zucker und ebenso reinen Saft wie die normaler Rüben, ihr Zucker liefert also nicht das Material zum Aufschusse des Stengels (PAGNOUL, S. ind. 36, 571; PELLET, J. fabr. 31, 44).

Darstellung. Die Darstellung des Zuckers im Grossen ist ausschliesslich Sache der Technik; zur Abscheidung kleinerer Zuckermengen aus Früchten, Pflanzensäften, und dergl., benutzt man nach SCHULZE (L. V. 34, 408; Z. 38, 221) am besten die Fähigkeit der Saccharose, eine schwer lösliche Strontiumverbindung zu bilden (s. diese weiter unten). Man zieht die betreffenden Pflanzentheile mit heissem Alkohol von 90 Proc. aus, filtrirt eine grössere Menge des erkalteten Extractes, bringt die Flüssigkeit zum Sieden, versetzt sie mit soviel heiss gesättigter Strontianhydratlösung, dass auf 1 Thl. Rohrzucker etwa 3 Thle. Strontianhydrat kommen, kocht 30 Minuten, presst den abfiltrirten und mit Alkohol gewaschenen Niederschlag ab, kocht nochmals 30 Minuten mit Strontianhydratlösung, filtrirt am Wasserbadtrichter, löst den abgepressten Zuckerstrontian in Wasser, fällt den Strontian mit Kohlensäure, verdampft die filtrirte Lösung, extrahirt den Rückstand mit Alkohol, und verdunstet diesen über Schwefelsäure; den zurückbleibenden Zucker prüft man auf seine Krystallform, sein Reductions- und Drehungsvermögen in unverändertem und in invertirtem Zustande, sein Verhalten gegen Invertin, seine Färbung mit Resorcin und Salzsäure, u. s. f.

Um chemisch reinen Zucker darzustellen, bringt man eine kalt gesättigte, filtrirte Raffinadenlösung in eine Reibschale, giesst, unter beständigem Umrühren mit dem Pistill, ein gleiches Volum Alkohol von 96 Proc. zu, filtrirt nach 15 Minuten den ausgefallenen fein krystallinischen Zucker ab, wäscht ihn mit Aether, und trocknet ihn im Wasserbadtrockenschranke (HERZFELD, D. Z. 13, 71; PREUSS, Z. 38, 731). Um mit Bestimmtheit Spuren Raffinose (Melitriose) auszuschliessen, versetzt man nach HERLES (Z. B. 13, 558) kalt gesättigte filtrirte Raffinadenlösung mit Alkohol, erwärmt am Wasserbade auf 60°, decantirt die Lösung, übergiesst den ausgefallenen Zucker mit frischem Alkohol, erwärmt unter Umrühren, decantirt, wäscht den Zucker auf einem Filter mit absolutem Alkohol aus, und trocknet ihn in dünner Schicht auf Filtrirpapier bei 30 bis 40°.

Formel. Die ersten Versuche zur Feststellung der empirischen Formel des Rohrzuckers rühren von LAVOISIER her („Oeuvres“ III, 773), der, auf Grund einer Verbrennung von 1 kg Zucker mit 10 kg Quecksilberoxyd, zum Resultate gelangte, der Zucker enthalte 22 bis 23 Proc. Kohlenstoff; der Unvollkommenheit der analytischen Methode zufolge, ist diese Zahl unrichtig, nämlich viel zu niedrig. Die wirklich zutreffende Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$

wurde, nachdem schon GAY-LUSSAC, THÉNARD, BERZELIUS, DUMAS, und PÉLIGOT sie ziemlich genau bestimmt hatten, von LIEBIG 1834 endgültig festgestellt, und hierdurch fand zugleich die bis dahin immer wieder aufgeworfene Frage nach der chemischen Verschiedenheit des Trauben- und Rohrzuckers ihre entscheidende Lösung.

Dass die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$ auch die Moleculargrösse des Rohrzuckers richtig wiedergiebt, erhellt aus den Versuchen von RAOULT (C. r. 94, 1517), TOLLENS und MAYER (B. 21, 1569) sowie BROWN und MORRIS (N. 57, 196), die sich der Methode der Gefrierpunkts-Erniedrigung bedienten; zu der nämlichen Formel gelangten auch LADENBURG durch Messung des osmotischen Druckes mittelst der PFEFFER'schen Niederschlagsmembran (B. 22. 1226), HAMBURGER und LÖB (Z. Ph. 14, 424), sowie SCHREBER (Z. Ph. 16, 175), und KÖPPE (Z. Ph. 16, 274), durch Feststellung des isotonischen Coëfficienten nach dem Verfahren von DE VRIES (Z. Ph. 6, 320), endlich WILEY (N. 70, 190), BECKMANN (Z. Ph. 6. 637), und BARONI (G. 23, 249) durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung wässeriger Lösungen. Auf einige Einzelheiten der betreffenden Versuchsergebnisse wird noch weiter unten zurückzukommen sein.

Die noch wenig aufgeklärten Ansichten über die Constitution des Rohrzuckers können erst später im Zusammenhange erörtert werden.

### 2. Physikalische Eigenschaften.

Krystalle. Der Rohrzucker krystallisirt im monoklinen Systeme, und bildet sehr schöne, flächenreiche, ringsum gleichmässig entwickelte Krystalle von gedrungenem Habitus, deren Formen von HANKEL (P. 49, 495), WOLFF (J. pr. I, 28, 129), SCHAAF (Z. 33, 699), und WULFF (Z. 37, 917; 38, 228 und 1078; Kryst. 14, 552) näher untersucht wurden. Nach SCHAAF sind es folgende einfache Formen, die sich sowohl an den kleineren Rohzucker-, als auch an den grösseren Kandiskrystallen combinirt finden: Das Prisma $\infty P(p)$, dessen Kantenwinkel im orthodiagonalen Hauptschnitte 101° 30′, im klinodiagonalen 78° 30′ betragen; als verticale Abstumpfung des spitzen Kantenwinkels tritt stets das Orthopinakoid $\infty P \infty (a)$ auf, so dass die Combination dieser beiden Formen eine sechsseitige Säule ergiebt, die nach oben und unten von der Basis $0 P(c)$, der sich zumeist noch das positive Hemidoma $+ P \overline{\infty} (r)$ zugesellt, begrenzt wird. Die beiden letzteren

Flächen sind häufig im Gleichgewichte ausgebildet, so dass sie eine dachförmige Scheitelbegrenzung des Krystalles ergeben; an den Winkeln von 103° 16′ bezw. 115° 48′, welche sie mit dem Orthopinakoide einschliessen, sind sie leicht zu unterscheiden. Häufig ist die Basis $0P(c)$ gegen das Hemidoma $+P\overline{\infty}(r)$ etwas vorherrschend ausgebildet, und zuweilen ist sie sogar allein vorhanden, und bedingt dann eine schräge Abstumpfung der oben erwähnten sechsseitigen Säule. In seltenen Fällen tritt als Abstumpfung der Combinationsecken des Prismas $\infty P(p)$ mit der Basis $0P(c)$ auch das Klinodoma $P\overline{\infty}(q)$ auf, jedoch nicht vierflächig (wie bei holoëdrischer Ausbildung), sondern nur zweiflächig, und zwar allein am linken Pole der Symmetrieaxe, so dass also die Zuckerkrystalle hemimorph sind, und daher auch die entsprechenden pyroelektrischen Eigenschaften zeigen (s. weiter unten). Auch dieselben auftretenden Flächen der negativen Hemipyramide $-P$ erscheinen nur am linken Pole der Symmetrieaxe. In noch selteneren Fällen ist, als Abstumpfung der Combinationskanten des Orthopinakoides $\infty P\infty$ $(a)$ mit der Basis $0P(c)$, das negative Hemidoma $-P\overline{\infty}(d)$ vorhanden. Sehr häufig beobachtet man Zwillinge, wobei als Zwillingsebene das Orthopinakoid, und als Zwillingsaxe die Verticalaxe fungirt; in der Richtung der letzteren sind die Krystalle vorzugsweise in die Länge gezogen, und an einem der Pole dieser Axe aufgewachsen. Das Vorwalten des Orthopinakoides $\infty P\infty$ $(a)$ verleiht ihnen einen tafelartigen Habitus; statt der Flächen $0P(c)$ und $+P\overline{\infty}(r)$ treten manchmal auch abgeleitete steilere Formen der orthodiagonalen Reihe auf, die infolge oscillatorischer Combination verschiedener solcher Formen, eine zur Combinationskante mit dem Orthopinakoide parallele Streifung bewirken können.

Wulff (Z. 37, 925) beobachtete, ausser diesen Flächen, am linken Pole der Symmetrieaxe, und zwar unten vorne und oben hinten, noch zwei solche der positiven Hemipyramide $+P(o')$, und am rechten Pole, neben dem Klinodoma $P\overline{\infty}(q)$, vereinzelt auch $+P(o')$ und $-P(o)$. Obgleich also die nämlichen Flächen an beiden Polen auftreten können, so erscheinen die Pole doch ungleichwerthig (und daher die Krystalle hemimorph), indem erstens die Flächen am rechten Pole stets kleiner als am linken sind, zweitens aber am linken Pole vollkommen eben, glänzend, und gut spiegelnd, am rechten hingegen matt, und in die der benachbarten Hemipyramiden durch krummflächige Zwischentheile allmählich übergehend erscheinen. Das Bestreben, von ebenen

Flächen begrenzt zu werden, kommt am linken Pole stets viel intensiver zum Ausdrucke als am rechten; dies zeigt sich u. A. besonders auffällig beim langsamen Ausheilen verletzter oder künstlich abgerundeter Krystalle in alkoholischen Lösungen, wobei am linken Pole, neben den obigen seltenen Fällen, auch noch die Endflächen $b$, und zwischen $\infty P(p)$ und $-P(o)$, (als Abstumpfungsflächen der betreffenden Durchschnittskanten) die Flächen $\infty P2(2p)$ sichtbar werden, wie denn überhaupt gelegentlich derartiger Heilprocesse die flächenreichsten Krystalle zu entstehen pflegen; stets heilt der linke Pol zuerst, und bedeutend früher als am rechten bilden sich an ihm die Flächen wieder glatt, glänzend, und eben aus.

Im Allgemeinen zeigen sich bei raschem Wachsthume der Zuckerkrystalle hauptsächlich die Flächen $\infty P(p)$, $\infty P\infty(a)$, $0P(c)$, und $+P\overline{\infty}(r)$, bei langsamem Wachsthume $-P\overline{\infty}(d)$, $P\overline{\infty}(q)$, sowie $+P(o')$ am linken Pole, bei ausheilenden Abrundungen $b$, $P(o)$, und $\infty P2(2p)$ am linken Pole, $+P(o')$, $-P(o)$, und $P\overline{\infty}(q)$ am rechten Pole, endlich bei Zwillingen $2+P\overline{\infty}(r)$. Grössere Kandiskrystalle enthalten meist im Inneren eine, den Flächen $\infty P(p)$ parallele Doppelreihe von Lamellen, zuweilen auch noch eine zweite kleinere, am entgegengesetzten Ende des Krystalles; diese Lamellen werden nach innen zu immer kleiner, und schliessen zwischen sich mit Mutterlauge gefüllte Hohlräume ein, deren Inhalt eine Färbung der Krystalle bedingen kann.

Zwillinge entstehen, nach WULFF, beim Kandis in der Regel so, dass zwei Krystalle, deren linke Pole einander zu-, deren rechte einander abgewandt sind, an den Flächen $\infty P\infty(a)$ verwachsen, weshalb sich die Flächen $P\overline{\infty}(q)$, $+P(o')$, und $-P(o)$ nur an der Trennungsnaht zwischen den beiden Einzelindividuen zeigen. Je nachdem die Einzelkrystalle länglich sind oder nicht, ist die Form der Zwillinge breiter als hoch, also quadratisch, oder höher als breit, also länglich bis stenglig. Ist eines der Individuen sehr klein, und der grössere Krystall mit dem Ende, das den kleinen einschliesst, zwischen anderen Krystallen eingewachsen, so sind solche Zwillinge, da ihre Längsausdehnung in die Verticalrichtung fällt, von Einzelindividuen kaum zu unterscheiden, und hieraus erklärt sich die irrthümliche Angabe von WOLFF (a. a. O.), es gäbe zwei Modificationen von Einzelkrystallen. Da bei diesen letzteren die Richtung des Hauptwachsthumes die horizontale Axe ist, bei Zwillingen aber die verticale (so dass sie senkrecht zu jener der Einzelindividuen liegt), so treten bei ihnen auch die Ab-

stumpfungen nicht zwischen $\infty P \infty$ (*a*) und $\infty P$ (*p*) auf, sondern zwischen $+ P \overline{\infty}$ (*r*) und $\infty P \infty$ (*a*), und die Richtung ihrer Lamellen verläuft parallel $+ P \overline{\infty}$ (*r*), $- P \overline{\infty}$, und $0 P$ (*c*), je nachdem die betreffenden Flächen an den Enden des Zwillinges vorhanden sind; zuweilen sind auch gleichzeitig in den Krystallen selbst die Lamellen parallel $\infty P$ (*p*), an den Ecken aber parallel den oben genannten Flächen entwickelt, und charakterisiren sich hierdurch als innere Discontinuitäten, die sich parallel nach einander aufreihen, wenn das Wachsthum eines Krystalles besonders intensiv nach einer Richtung erfolgt.

Ausser den bisher beschriebenen Zwillingen, deren Entstehung beim Kandis die Regel bildet, beobachtete WULFF (Z. 37, 932) zuweilen auch noch solche, bei denen die rechten Pole der Einzelkrystalle einander zugewandt waren, und daher die Flächen $P \overline{\infty}$ (*q*), $+ P$ (*o'*), und $- P$ (*o*) als Abstumpfungen der äusseren Ecken auftraten, ferner solche, die an einem Ende normal ausgebildet waren, am anderen aber einspringende Winkel besassen, und bei compacter Form stets die Flächen $- P$ (*o*) und $P \overline{\infty}$ (*q*) am linken Pole aufwiesen. Durch Wiederholung der Zwillingsbildung, indem an einem mittleren Krystalle beiderseits Individuen anwachsen, die dann in paralleler Richtung liegen, entstehen manchmal auch Drillinge und Viellinge (WULFF, Kryst. 14, 558).

Sehr schöne, flächenreiche, allseitig ausgebildete Krystalle erhält man nach SCHULZE (B. 4, 802), und WULFF (Z. 38, 1078), durch Krystallisation des Zuckers aus gelatinösen Flüssigkeiten, die sich mittelst Apiin, Pektin, Gelatine, Kieselgallerte, etc., leicht darstellen lassen; auch aus unreinen Lösungen nämlich können sich unter Umständen schöne Krystalle von beträchtlicher Grösse abscheiden, doch sind die näheren Bedingungen hierfür noch wenig erforscht. Ein anderes Hülfsmittel zur Darstellung reiner, gleichmässig entwickelter Krystalle, ist das von WULFF (Z. 35, 899) entdeckte Verfahren der „Krystallisation in Bewegung“, welches auch für die Praxis der Zuckerindustrie von hervorragender Bedeutung geworden ist.

Die Bewegung übt keinerlei Einfluss auf die Form der Krystalle aus, und ebenso wenig, mindestens bei reinen Lösungen, die Temperatur und die Schnelligkeit der Bildung; bei 100° und bei strenger Kälte gezogene Krystalle besitzen genau den nämlichen Habitus (WULFF, Kryst. 14, 555; Z. 37, 932 und 38, 1082). Die entgegengesetzten Annahmen von SCHAAF (Z. 33, 703) und von MAUMENÉ sind irrthümlich; Letzterer schloss aus der Eigen-

schaft klarer Kandiskrystalle, sich, beim vorsichtigen Abschaben oder Lösen der äussersten Schichte, unter Bildung zahlreicher Querrisse zu trüben, auf das Vorhandensein beträchtlicher innerer Spannungen, und erklärte diese aus der bedeutenden Contraction und aus Abweichungen des Axenverhältnisses der ursprünglich in heisser Lösung abgeschiedenen Krystalle. In der That sind aber, nach WULFF, solche Abweichungen niemals nachweisbar; ebenso wenig ist, wie POISSON zeigte (Bl. Ass. 3, 186), die Angabe MAUMENÉ's gerechtfertigt, dass Rohrzucker aus Zuckerrohr, Zuckerrüben, und Zuckerhirse, zuweilen Krystalle von nicht übereinstimmendem Baue liefere, vielmehr sind die Axenverhältnisse bei Krystallen jeglicher Herkunft genau die nämlichen, vorausgesetzt, dass der Zucker stets vollkommen rein war.

Sehr erhebliche Veränderungen im Habitus der Krystalle können hingegen bei der Bildung derselben aus Lösungen entstehen, die gewisse Nichtzuckerstoffe enthalten. Am längsten bekannt ist der Einfluss der Raffinose oder Melitriose (s. diese), weil auch schon geringere Mengen dieser Zuckerart, die sich namentlich bei gewissen Verfahren der Melassenentzuckerung in den Säften anhäuft, auffällige Krystallbildungen bedingen können (TOLLENS, Z. 35, 31; LIPPMANN, Z. 35, 257). Letztere sind jedoch keineswegs ein untrügliches Kennzeichen der Anwesenheit von Raffinose, denn einerseits finden sich Zucker, die bei 4 bis 5 Proc. Raffinosegehalt noch ganz normale Formen aufweisen (HERZFELD, Z. 39, 661), andererseits entstehen abnorme Krystalle auch in Abwesenheit von Raffinose, unter dem Einflusse organischer Stoffe, z. B. der Ueberhitzungsproducte des Rohrzuckers und gewisser organischer Kalksalze (LIPPMANN, Z. 33, 652 und 41, 520; WOLF, Ö. 17, 276; SACHS, Z. 41, 534; AULARD und BAUDRY, Bl. Ass. 8, 656; HERZFELD, Z. 42, 169). Durch Umkrystallisiren solcher abnormer Zucker erhält man wieder gewöhnliche Krystalle, da die nunmehr in der Lösung vorhandenen Mengen fremder Stoffe in der Regel nicht mehr ausreichen, um einen merklichen Einfluss auszuüben (LIPPMANN, Z. 33, 652).

In krystallographischer Hinsicht geht aus den Untersuchungen von TENNE (Z. 31, 774), SCHAAF (Z. 33, 701), und WULFF (Z. 37, 945) hervor, dass die sog. „abnormen Zucker" im wesentlichen keine anderen Flächen aufweisen als die normalen, wohl aber in der Anordnung und Ausbildung derselben weitgehende Differenzen zeigen; diese bedingen den eigenthümlichen Habitus, z. B. das Auftreten von büschelförmigen oder strahligen Aggregaten säulen-

förmiger, zugespitzter, bis 25 bis 30 mm langer Stengel und Nadeln, von flachen, sehr scharfkantigen Blättern oder Tafeln, von eigenthümlich abgerundeten Krystalltheilen, und von einspringenden Kanten, welche dem compacten Baue des gewöhnlichen Zuckers ganz fremd sind. Die Krystalle sind zumeist in der Richtung der Symmetrieaxe stark in die Länge gezogen, und die so entstehende vierseitige Säule wird durch das (beim reinen Zucker niemals vorherrschende) Orthopinakoid $\infty P \infty$ $(a)$ und das Hemidoma $+ P \overline{\infty}$ $(r)$ begrenzt, die einen Winkel von 64° 12′ bezw. 115° 48′ einschliessen; das Prisma $\infty P(p)$ tritt nur untergeordnet als dachförmige Begrenzung der vierseitigen Säule auf, die (beim reinen Zucker meist stark entwickelte) Basis $0 P(c)$ ist nur ausnahmsweise vorhanden, und zwar als schräge Abstumpfung der durch $\infty P \infty$ $(a)$ und $+ P \overline{\infty}$ $(r)$ gebildeten Prismenkanten, und das Klinodoma $P \overline{\infty}$ $(q)$, zuweilen auch die Hemipyramide $-P$, finden sich an einem oder auch an beiden Polen der Symmetrieaxe. Grössere Krystalle erscheinen, durch Vorherrschen des Orthopinakoides, oft tafelartig, und aufgewachsen sind die Krystalle, wenn überhaupt, mit dem rechten Pole der Symmetrieaxe. Der rechte Pol, an dessen Ende die Krystalle vorwiegend verlängert sind, zeigt auch bei neugebildeten, isolirten Krystallen niemals ebene Begrenzungen, sondern bedingt eine keilförmige Verschmälerung des Krystalles, weist häufig starke Abrundung, zuweilen aber auch eine völlig krummflächige Entwickelung auf, und wächst bei Neubildungen stets schneller als der linke, jedoch nicht einheitlich, sondern als Bündel paralleler länglicher Krystallfasern; der linke Pol dagegen ist ebenflächig, wird oben und unten von scharfen, oft etwas gekrümmten Kanten begrenzt, rundet seine Ecken niemals ab, sondern lässt sie scharf nadlig vorspringen, wächst bei Neubildungen langsamer aber compact, und besitzt unter Umständen eine abweichende Zusammensetzung und Löslichkeit. Während nämlich, nach Wulff (Z. 37, 917; 38, 228) bei reinen Zuckerlösungen die Temperatur ohne Einfluss auf die Krystallgestalt ist, vermag sie diese bei unreinen, insbesondere bei Raffinose-haltigen, erheblich zu modificiren. Bei 70° C. und darüber entstehen nadlige und strahlige Gebilde, welche die Raffinose vorwiegend am linken Pole eingelagert enthalten, der hierdurch schwerer löslich wird; unterhalb 60° C. krystallisiren keilförmige und stenglige Gestalten, die sich gleichmässig lösen, und keine Raffinose, oder nur eine geringe Menge derselben in gleichförmiger Vertheilung führen; endlich entwickeln sich noch, unter ungenügend erforschten Umständen,

kleine stark Raffinose-haltige, besonders schwer lösliche, ganz abweichend gebaute Krystalle von rhomboïdischem Habitus, welche nur die Flächen $\infty P \infty$ (*a*), $\infty P$ (*p*), und $2 + P \overline{\infty}$ (*r*) aufweisen, und in reiner Zuckerlösung zu normalen Krystallen auswachsen.

An manchen grossen und gut ausgebildeten Raffinose-haltigen Zuckerkrystallen tritt nach WULFF (Z. 38, 1081; Kryst. 14, 556) das Klinodoma $P \overline{\infty}$ (*q*) mit nur einer Fläche auf, aber auch wo beide vorhanden sind, darf man nicht, wie SCHAAF (a. a. O.) dies that, die betreffenden Krystalle für holoëdrisch erklären. Die beiden Flächen $P \overline{\infty}$ (*q*) sind nämlich nicht gleichwerthig, und es zeigt sich hierin eine neue Verschiedenheit im Verhalten der beiden Pole, welcher gemäss der Zucker als monoklin-tetartoëdrisch angesehen werden muss; die Tetartoëdrie zeigt sich, wie bei vielen anderen Stoffen, nur an Krystallen, die sich aus unreinen Lösungen abscheiden, und geht verloren, sobald diese in reiner Zuckerlösung weiter wachsen, wobei sich schon binnen einer Stunde auch die zweite Fläche $P \overline{\infty}$ (*q*) entwickelt. Sehr charakteristisch tritt die Tetartoëdrie oft an Raffinose-haltigen Zwillingen hervor, welche meistens die (an den Einzelkrystallen fehlende) Basisfläche $0 P$ (*c*) zeigen, sich die flächenarmen rechten Pole zuwenden, und in der Regel flache, achteckige, oder, falls $0 P$ (*c*) stark entwickelt ist, sechseckige Platten, zuweilen aber, wenn das eine Individuum besonders klein ist, einseitig zugespitzte Gebilde darstellen; beim Vorhandensein nur einer Fläche $P \overline{\infty}$ (*q*) können dann gewisse, sonst ganz gleichwerthige Flächen, in verschiedenen Lagen auftreten, und hierdurch eigenthümliche, sonst niemals zu beobachtende Zwillingsgestaltungen bedingen. — Ueber die Deutung der betreffenden Flächen sind jedoch nicht alle Forscher einig; manche derselben, z. B. SCHÖNFLIES, bezweifeln noch das Vorkommen der Tetartoëdrie im monoklinen Systeme, Andere sind sogar geneigt, den Zucker für triklin-hemimorph zu erklären.

Aehnliche Einflüsse wie die Raffinose übt nach WULFF (Z. 38, 228) auch der Traubenzucker aus: ist in Rohrzuckerlösungen nur wenig Glykose vorhanden, so entstehen Krystalle von im Ganzen normaler Gestalt, jedoch mit einem unregelmässig und flächenarm entwickelten Pole, ist aber viel Glykose vorhanden, so scheiden sich an beiden Polen gleichmässig ausgebildete, jedoch entschieden tafelförmige, flache Krystalle aus. Dass die gegenseitige Beeinflussung bei der Krystallisation eine relativ geringe ist, und dass in gemischten Lösungen beide Zuckerarten gleichzeitig neben einander auskrystallisiren, erklärt WULFF daraus, dass der Trauben-

zucker, den er sich in der Lösung in amorphem Zustande enthalten denkt, mit Wasser Gemische von viel geringerer Beständigkeit ergiebt, als der Rohrzucker; die Raffinose z. B. verhält sich aber gerade umgekehrt, und daher scheiden sich aus gemischten Lösungen, bei constanter Temperatur, niemals getrennte Krystalle beider Zuckerarten zugleich ab, sondern es entstehen Mischkrystalle, die Rohrzucker und Raffinose enthalten, und nur in solchen gemischten Lösungen weiter wachsen, während sich weder reine Rohzuckerkrystalle in reinen Raffinoselösungen weiter entwickeln, noch reine Raffinosekrystalle in reinen Rohrzuckerlösungen. Dass solche Mischkrystalle nur die dem Rohrzucker zukommenden Formen, wenn auch in abweichender Entwickelung aufweisen, kann man, nach den Theorien von LEHMANN (Z. Ph. 1, 17) und KÜSTER (Z. Ph. 8, 600), auf die formgestaltende Kraft und die grössere Krystallisationstendenz des hierin überwiegenden Bestandtheiles zurückführen; diese bewirken es, wie auch RETGERS ausführt (Z. Ph. 10, 545), dass ein solcher Stoff selbst auf die Molecüle eines chemisch und krystallographisch ganz Verschiedenen, einen richtenden Einfluss auszuüben vermag, und so die eigenthümliche Lagerung der Flächen an der neu ausgeschiedenen Substanz bedingt. Auch wird insbesondere das Zusammenkrystallisiren des Rohrzuckers mit der Krystallwasser-haltigen Raffinose verständlicher, wenn man mit SOHNCKE (Kryst. 13, 503) annimmt, dass die Molecüle des Krystallwassers nicht chemisch gebunden, sondern nur infolge krystallographischer Verhältnisse, und zwar in festem Zustande, eingelagert sind.

Abgesehen von etwaigen chemischen Einflüssen, die sich ziffernmässig darstellen lassen, üben die Nichtzucker-Substanzen auch physikalische Einflüsse auf die Krystallisation des Zuckers aus, die in wechselnder Abhängigkeit von den Massenverhältnissen, Löslichkeiten, Temperaturen, Concentrationen, Doppelsalz-Bildungen, u. s. f., steht (WULFF, Z. 38, 226). Ueber das Wesen der Beeinflussung von Form, Grösse und Reinheit der Krystalle durch fremde Stoffe, lässt sich jedoch nach RETGERS (Z. Ph. 9, 267) nur sehr Weniges vermuthen. Formveränderungen infolge abweichender Wachsthumsgeschwindigkeit einzelner Krystallflächen, mögen auf veränderter Capillaranziehung zwischen letzteren und der Lösung beruhen. Die Grösse der Krystalle hat für jede Substanz ein gewisses Maximum, das vermuthlich von den im Inneren, und namentlich von den an der Oberfläche herrschenden Spannungszuständen abhängt. Auf die Reinheit hat das Lösungsvermögen

für Luft Einfluss, weil diese sich später in Bläschen ausscheidet, die die Strömung der Mutterlauge hindern oder ablenken, und die Entstehung von Mutterlauge-Einschlüssen begünstigen; wichtig ist auch, die Reaction der Lösung, und zwar ist schwach saure oder alkalische Reaction vortheilhafter als neutrale, so dass man möglichst schöne, grosse, und klare Krystalle im Allgemeinen am schwierigsten aus rein wässeriger Lösung erhalten wird.

Krystallisirter Rohrzucker gehört zu den wenigen Substanzen, welche Farbstoffe in sich aufnehmen, z. B. Farbholzextracte (SENARMONT), oder Congoroth (AMBRONN, Bot. 7, 113), und hierdurch pleochroïtische Krystalle liefern; auch der braune und schwarze Kandis zeigt in Dünnschliffen den Farbstoff stellenweise dilut vertheilt (RETGERS, Z. Ph. 14, 38). Andere fein suspendirte Fremdstoffe, z. B. verdünnte flüssige Tusche, werden hingegen von Zuckerkrystallen deutlich abgestossen (LEHMANN, Z. Ph. 14, 159); unter dem Einflusse elektrischer Ströme findet mit Tusche, Congoroth, und anderen Farbstoffen, eine eigenthümliche Bildung sog. Höfe statt (LEHMANN, Z. Ph. 14, 301).

Wohl ausgebildete normale Zuckerkrystalle zeigen lebhaften Glanz und vollkommene Durchsichtigkeit, sind Krystallwasser-frei und an trockener Luft dauernd beständig, und wirken auf das polarisirte Licht nicht ein (BIOT, Mém. 13, 39 und 126), sondern lassen auch in der Richtung der optischen Axe nur gewöhnliche Doppelbrechung erkennen (QUINCKE). Das Axenverhältniss ist nach WULFF $a:b:c = 1,2595:1:0,8782$, und der Axenwinkel $\beta = 103^{0}30'$; für den spitzen Axenwinkel giebt SCHAAF $\beta = 76^{0}$ 44' an. Die drei Hauptbrechungscoëfficienten und die Winkel der optischen Axen betragen nach CALDERON (C. r. 83, 393).

| | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | 2 V. |
|---|---|---|---|---|
| Li . . . | 1,5379 | 1,5638 | 1,5963 | 47° 56′ |
| Na . . . | 1,5397 | 1,5667 | 1,5716 | 48° 00′ |
| Tl . . . | 1,5422 | 1,5685 | 1,5734 | 48° 06′. |

Die Dispersion der Mittellinie ist fast Null, und die der optischen Axen sehr gering; genauere Werthe dieser Grössen ermittelte DUFET (Kryst. 14, 633). BECKE (Min. Mitth. 1877, 261) fand, für Natriumlicht, den Winkel der Krystallaxe $c$ gegen die kleinste optische Axe = 23° 23′, und als Coëfficienten

| | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | 2 V. |
|---|---|---|---|---|
| Roth . . . | 1,5351 | 1,5630 | 1,5679 | 47° 42′ 30″ |
| Gelb . . . | 1,5371 | 1,5656 | 1,5705 | 47° 48′ 20″ |
| Grün . . . | 1,5404 | 1,5687 | 1,5735 | 47° 57′ 56″. |

ferner die Dispersion der Mittellinie am stumpfen Winkel, zwischen Roth und Grün zu 8′, die am spitzen Winkel zu 3,5′. KOHLRAUSCH (P. II, 4, 1) beobachtete für Natriumlicht, bei 24° C., die Brechungsindices $\alpha, \beta, \gamma = 1{,}5362,\ 1{,}5643,\ 1{,}5698$, und den scheinbaren Axenwinkel 78,5°. — Die Richtung der (sehr vollkommenen) Spaltbarkeit ist parallel der Fläche $\infty P \infty$ ($p$), und ihr entsprechend liegen auch die von EXNER bestimmten Härtecurven der Krystalle.

Beim Zerschlagen oder Zerbrechen, und zwar selbst wenn dieses unter Wasser geschieht (VIREY, J. ph. 12, 654), strahlen die Zuckerkrystalle ein bläuliches Licht aus, das bereits von BACO VON VERULAM erwähnt, und von HEINRICH (1811) als „Trennungslicht infolge aufgehobener Cohäsion" bezeichnet wurde, für dessen Auftreten eine sichere Erklärung aber noch fehlt (KRAFFT, B. 21, 2265). Wie zuerst VOLTA nachwies („Opere" I, 2, 259), findet man die abgeschlagenen, abgeschabten, oder abgefeilten Theile bei der Prüfung mittelst des Elektroskopes stark elektrisch, und THOMPSON glaubt daher, dass das sog. Trennungslicht mit dem pyroelektrischen Verhalten des Rohrzuckers in engerem Zusammenhange stehe.

Wie viele Krystalle, die eine ausgezeichnete polare Symmetrieaxe besitzen, sind nämlich auch die des Rohrzuckers leicht pyroelektrisch erregbar, und zwar schon durch gleichförmiges Erwärmen oder Abkühlen des ganzen Krystalles (WULFF, Kryst. 18, 187). Nach SCHAAF (Z. 33, 700) wird hierbei der linke Pol der Symmetrieaxe, an welchem die hemimorphen Flächen des Klinodomas auftreten, negativ, der rechte Pol positiv elektrisch, und beim Erkalten wechselt die Elektricität der beiden Axenpole. Aber auch Krystalle, an deren linkem Pole die charakteristischen kleinen Flächen gänzlich fehlen, oder die diese Flächen an beiden Polen aufweisen (und von SCHAAF irrthümlich für holoëdrisch erklärt wurden), sind nach WULFF (Z. 37, 926) pyroelektrisch, was sich nach KUNDT's Methode leicht nachweisen lässt: Man erwärmt die Krystalle vorsichtig auf 50 bis 60°, nimmt sie schnell aus dem warmen Luftbade, so dass sie völlig trocken sind, und bestäubt sie mittelst eines feinen Musselingewebes mit einem Pulver aus Schwefel- und Mennige-Staub, wobei, wenn man vorsichtig abklopft, der Schwefel am linken, die Mennige am rechten Pole haften bleibt; bei Zwillingen wird fast allein die Mennige festgehalten, und Schwefel nur da, wo an der Zwillingsnaht ein Individuum stark über das andere hervorragt. Zerbricht

man Zwillinge jener Art, bei denen die gleichen Krystallpole der Individuen einander zugewandt sind, so verhalten sich die Bruchstücke unmittelbar wie hemimorphe, beim Erwärmen bipolare Individuen (WULFF, Kryst. 18, 187).

Da die Zuckerkrystalle beim Erwärmen am flächenreichen (linken) Pole negativ elektrisch werden, ebenso wie die Weinsäurekrystalle, so spricht dies nach WULFF (Z. 38, 1081) dafür, dass eigentlich nicht $0P$ ($c$), sondern $+P\bar{\infty}$ ($r$) als Basis anzusehen und das Axensystem so zu legen wäre, dass der bisher rechte Pol als der linke erschiene, wodurch dann die Zuckerkrystalle denen der Weinsäure völlig analog würden.

Auch beim Zusammenpressen von Zuckerkrystallen in der Richtung der unsymmetrischen Axen treten an deren Enden ungleichnamige Elektricitäten auf, die beim Nachlassen des Druckes den entgegengesetzten Platz machen (HANKEL, P. II, 13, 640; CURIE, C. r. 91, 294).

Krystallisirter Zucker leitet strömende Elektricität so gut wie gar nicht, und Erhöhung der Temperatur, selbst wenn sie bis zum Schmelzen geht, bringt hierin keine Veränderung hervor (FARADAY); für die Wirkung des activen elektrischen Funkens fand ihn jedoch HERTZ ziemlich durchlässig. Die Dielektricitätsconstante $K$ beträgt bei 15° für festen krystallisirten Zucker 4,13, für gepulverten 4,19; sie lässt sich annähernd aus der Formel

$$K = \frac{D}{M}(a_1 K_1 + a_2 K_2 + \cdots)$$

berechnen, in der $D$ die Dichte, $M$ das Moleculargewicht, $a$, $a_2$ .... die Anzahl der Atome oder Atomgruppen der nämlichen Art im Molecüle, und $K_1$ $K_2$ .... deren Dielektricitätsconstanten bedeuten (THWING, Z. Ph. 14, 292). — Wärme leitet der Zucker nach MELLONI (P. I, 38, 39) ebenfalls sehr schlecht, und ist, mit Ausnahme des Eises, der wenigst diathermane aller untersuchten Körper; von der, mit 100 bezeichneten, direct ausgestrahlten Wärmemenge der LOCATELLI'schen Lampe, des glühenden Platins, des Kupfers bei 390°, und des LESLIE'schen Kupferwürfels bei 100°, lässt z. B. eine Steinsalzplatte von 2,6 mm Dicke je 92 Proc. hindurch, eine ebensolche Zuckerplatte aber, bei Anwendung der erstbezeichneten Wärmequelle 8 Proc., bei der aller übrigen gar nichts. Dagegen besitzt der Zucker ein beträchtliches Absorptionsvermögen für Wärmestrahlen; in den dunklen Brennpunkt einer elektrischen Lampe gebracht, wird er nach TYNDALL rasch geschmolzen, und

verbrennt, während sich unter gleichen Umständen Salz kaum merklich erwärmt.

Beim Pulvern oder Mahlen von Zuckerkrystallen soll, nach LAPLACE, der Zucker durch die Erwärmung theilweise in Dextrin umgewandelt, nach DUBRUNFAUT (A. ch. III, 21, 169) durch die mechanische Erschütterung theilweise invertirt werden; MONIER und PELLET fanden dies nicht bestätigt. Durch Comprimiren trockenen oder befeuchteten Zuckerpulvers gelingt es selbst bei 10000 Atmosphären Druck nicht, wieder eine zusammenhängende, klare, durchsichtige Masse zu erhalten, vielmehr entsteht nur ein opakes, gesintertes Product (TOLLENS, B. 17, 664), oder beim Herauspressen durch eine enge Oeffnung ein staubiges Pulver (DEWAR, N. 69, 307).

Erhitzt man den krystallisirten Rohrzucker, so schmilzt er nach BERZELIUS (P. 47, 321) bei 160 bis 161°, nach PÉLIGOT (A. ch. III, 67, 113) bei 180°, und geht in den amorphen Zustand über (s. weiter unten).

Specifisches Gewicht. Für das specifische Gewicht des festen Zuckers haben verschiedene Forscher auffällig differirende Zahlen erhalten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| DUBRUNFAUT | 1,6300 | JOULE und PLAYFAIR | 1,5930 bei 4° |
| WALKHOFF | 1,6230 | FILHOL | 1,5930 |
| BRISSON | 1,6065 | BIOT | 1,5893 bei 13° |
| FAHRENHEIT | 1,6060 | SCHROEDER | 1,5880 |
| MAUMENÉ | 1,5951 bei 15° | BOEDECKER | 1,5833 |
| MARIGNAC | 1,5900 | KOPP | 1,5800 bei 15°. |

Mit der von KOPP angegebenen Zahl stimmt auch die von GERLACH (Z. 13, 283) mit grosser Genauigkeit berechnete; er fand das specifische Gewicht des krystallisirten Zuckers gegen Wasser von 17,5°, 1,580468, oder auf den luftleeren Raum bezogen, und mit Berücksichtigung der cubischen Ausdehnung, die nach JOULE und PLAYFAIR (S. 1, 121) zwischen 0 bis 100° für je 1° C. 0,0001116 beträgt, 1,5813.

Das specifische Gewicht des reinen gepulverten Zuckers ist, nach KOPP, 1,6100; SCHROEDER fand es von dem des krystallisirten Zuckers nicht verschieden.

Die theoretische Dichte des in wässeriger Lösung flüssig gedachten Zuckers ist nicht dieselbe wie die des festen Zuckers, weil beim Auflösen Volumveränderungen stattfinden; bei 17,5° C. beträgt sie nach BRIX (Z. 4, 304) 1,55785, nach GERLACH (a. a. O.) 1,56086, und bei 15° C. nach SCHEIBLER, den entsprechend umgerechneten Werthen GERLACH's gemäss, 1,56165 (N. Z. 25, 37).

Ueber die specifischen Gewichte von Zuckerlösungen liegen eine grosse Anzahl von Bestimmungen vor. BALLING fand bei seinen Fundamental-Versuchen, bei 17,5° C., wenn *p* die Gewichtsprocente Zucker, und *sp* das specifische Gewicht bezeichnet:

| *p* | *sp* | *p* | *sp* | *p* | *sp* | *p* | *sp* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,0040 | 20 | 1,0832 | 40 | 1,1794 | 60 | 1,2900 |
| 5 | 1,0200 | 25 | 1,1089 | 45 | 1,2057 | 65 | 1,3199 |
| 10 | 1,0404 | 30 | 1,1295 | 50 | 1,2329 | 70 | 1,3507 |
| 15 | 1,0614 | 35 | 1,1540 | 55 | 1,2610 | 75 | 1,3824 |

Ferner wurden als grundlegende Werthe bestimmt:

| | *p* | *sp* |
|---|---|---|
| CHANCEL, bei 0° | 10 | 1,0413 |
| | 15 | 1,0630 |
| | 20 | 1,0854 |
| | 25 | 1,1086 |
| POHL, bei 10° | 10 | 1,0405 |
| | 20 | 1,0838 |
| BALLING, bei 15° | 10 | 1,0401 |
| | 20 | 1,0832 |
| STEINHEIL, bei 15° | 10 | 1,0403 |
| | 20 | 1,0832 |
| CHANCEL, bei 15° | 10 | 1,03985 |
| | 20 | 1,08313 |
| GRAHAM, HOFMANN und REDWOOD, bei 17,5° | 10 | 1,04013 |
| | 20 | 1,08325 |
| HORN, bei 17,5° | 10 | 1,03997 |
| | 20 | 1,08308 |
| | 30 | 1,12938 |
| OBERMAYER, bei 22,3° | 10 | 1,03812 |
| | 20 | 1,08034 |
| | 30 | 1,12639 |

Aus den grösseren Tabellen, deren erste DUBRUNFAUT 1825 veröffentlichte, seien im Nachstehenden nur einige Hauptwerthe wiedergegeben:

| *p* | *A* | *B* | *C* | *D* | *E* | *F* | *G* | *H* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 1,036 | 1,039 | 1,0367 | 1,0398 | 1,0382 | 1,0379 | 1,038 | 1,039 |
| 20 | 1,075 | 1,083 | 1,0830 | 1,0828 | 1,0765 | 1,0798 | 1,074 | 1,081 |
| 30 | 1,110 | 1,114 | 1,1293 | 1,1292 | 1,1145 | 1,1252 | 1,116 | 1,131 |
| 40 | 1,148 | 1,153 | 1,1781 | 1,1786 | 1,1522 | 1,1746 | 1,157 | 1,182 |
| 50 | 1,184 | 1,190 | 1,2322 | 1,2308 | 1,1889 | 1,2286 | 1,193 | 1,235 |
| 60 | 1,221 | 1,229 | 1,2882 | 1,2875 | 1,2253 | 1,2878 | 1,229 | 1,287 |
| 70 | 1,257 | 1,267 | 1,3430 | — | 1,2613 | 1,3529 | 1,267 | 1,347 |
| 80 | 1,293 | 1,306 | — | — | 1,2974 | — | 1,303 | 1,412 |
| 90 | — | — | — | — | 1,3336 | — | — | — |

Es rühren her: *A* von DUBRUNFAUT (für $t = 0$ bis 10°), *B* von PELLET ($t = 4°$), *C* von NIEMANN ($t = 14°$), *D* von KEYR, *E* von BARBET, *F* von MAUMENÉ, *G* von VIVIEN, *H* von DUPONT (letztere fünf für $t = 15°$); die gefundenen Zahlen differiren, wie man sieht, häufig bedeutend.

Genaue ausführliche Tafeln für $t = 17,5°$ C. verfassten BALLING, BRIX (Z. 4, 304), GERLACH (Z. 13, 283 und 20, 706), MATEGCZEK (Z. 15, 586 und 24, 827), und SCHEIBLER (Z. 27, 32); da diese in Zeitschriften und Wörterbüchern allgemein verbreitet sind, seien hier ebenfalls nur einige Grundzahlen angeführt:

| *p* | BALLING | BRIX | GERLACH | SCHEIBLER u. MATEGCZEK |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 1,0401 | 1,04014 | 1,040140 | 1,04014 |
| 20 | 1,0832 | 1,08329 | 1,083234 | 1,08329 |
| 30 | 1,1295 | 1,12967 | 1,129586 | 1,12967 |
| 40 | 1,1794 | 1,17943 | 1,179358 | 1,17943 |
| 50 | 1,2329 | 1,23278 | 1,232748 | 1,23278 |
| 60 | 1,2900 | 1,28989 | 1,289952 | 1,28989 |
| 70 | 1,3507 | 1,35088 | 1,351168 | 1,35088 |
| 80 | — | 1,41590 | — | 1,41586 |
| 90 | — | 1,48490 | — | 1,48486 |
| 100 | — | 1,55040 | — | 1,55785 |

Von den ausserordentlich genauen Ermittelungen GERLACH's ausgehend, hat endlich SCHEIBLER (N. Z. 25, 37 und 185) eine neue Tafel für die, bei wissenschaftlichen Untersuchungen übliche Normaltemperatur $t = 15°$ C. berechnet, welche seiner umfangreichen, den Gegenstand völlig erschöpfenden Schrift „Die Gehaltsermittelung der Zuckerlösungen durch Bestimmung des specifischen Gewichtes derselben“ (Berlin 1891) zu Grunde liegt. Indem betreffs der Einzelzahlen auf dieses Tabellenwerk verwiesen werden muss, sollen im Nachstehenden gleichfalls nur wenige Hauptwerthe hervorgehoben werden, wobei zu bemerken ist, dass das specifische Gewicht mittelst gläserner Instrumente zu bestimmen ist (es bedeutet *sp* das specifische Gewicht bei $t = 15°$, *p* den Zuckergehalt in 100 Gewichtstheilen, und *v* den Zuckergehalt in 100 Raumtheilen Lösung bei $t = 15°$, bei welcher Temperatur 999,17 Raumtheile dem **wahren** Liter, also dem Volum von 1 kg Wasser, bei 4° C. entsprechen):

| *p.* | *v.* | *sp.* | *p.* | *v.* | *sp.* |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 5,0989 | 1,01978 | 30 | 33,8998 | 1,12999 |
| 10 | 10,4027 | 1,04027 | 35 | 40,4069 | 1,15448 |
| 15 | 15,9228 | 1,06152 | 40 | 47,1939 | 1,17985 |
| 20 | 21,6707 | 1,08354 | 45 | 54,2750 | 1,20611 |
| 25 | 27,6588 | 1,10635 | 50 | 61,6650 | 1,23330 |

| p. | v. | sp. | p. | v. | sp. |
|---|---|---|---|---|---|
| 55 | 69,37921 | 1,26144 | 80 | 113,3827 | 1,41728 |
| 60 | 77,4333 | 1,29056 | 85 | 123,3910 | 1,45166 |
| 65 | 85,8437 | 1,32067 | 90 | 133,8446 | 1.48716 |
| 70 | 94,6271 | 1,35182 | 95 | 144,7628 | 1,52382 |
| 72,96 | 100,0097 | 1,37075 | 100 | 156,1654 | 1,56156 |
| 75 | 103,8009 | 1,38401 | | | |

Als allgemeine Formel für das specifische Gewicht von Zuckerlösungen, $x$ Procente gelösten Zuckers enthaltend, für $t = 17{,}5^0$, giebt GERLACH an: $y = 1 + 0{,}00386571327\ x + 0{,}00001414091906\ x^2 + 0{,}0000000328794657176\ x^3$; SCHEIBLER (a. a. O.) berechnete aus GERLACH's Zahlen folgende Interpolationsformeln:

$t = 0^0;\ y = 1 + 0{,}003\,976\,844\ x + 0{,}0000\,142\,764\ x^2 + 0{,}000\,000\,029\,120\ x^3$
$t = 10^0;\ y = 1 + 0{,}003\,915\,138\ x + 0{,}0000\,139\,524\ x^2 + 0{,}000\,000\,032\,728\ x^3$
$t = 15^0;\ y = 1 + 0{,}003\,884\,496\ x + 0{,}0000\,139\,3992\ x^2 + 0{,}000\,000\,033\,8056\ x^3$
$t = 20^0;\ y = 1 + 0{,}003\,844\,136\ x + 0{,}0000\,144\,092\ x^2 + 0{,}000\,000\,030\,912\ x^3$
$t = 30^0;\ y = 1 + 0{,}003\,796\,428\ x + 0{,}0000\,145\,456\ x^2 + 0{,}000\,000\,030\,664\ x^3$
$t = 40^0;\ y = 1 + 0{,}003\,764\,028\ x + 0{,}0000\,143\,700\ x^2 + 0{,}000\,000\,035\,192\ x^3$
$t = 50^0;\ y = 1 + 0{,}003\,722\,992\ x + 0{,}0000\,148\,088\ x^2 + 0{,}000\,000\,032\,440\ x^3$
$t = 60^0;\ y = 1 + 0{,}003\,683\,112\ x + 0{,}0000\,155\,904\ x^2 + 0{,}000\,000\,026\,368\ x^3$

Bei steigendem Wärmegrade wird das specifische Gewicht gegebener Zuckerlösungen geringer, da dieselben ihr Volum mit wachsender Temperatur bedeutend vergrössern. Für Lösungen z. B., die auf 1 Mol. Rohrzucker 25, 100 und 400 Mol. Wasser enthalten, also 43,18-, 15,97- und 4,53 procentig sind, wird die cubische Ausdehnung nach MARIGNAC (A. Spl. 8, 335) durch die Formel $V_t^0 = V_0^0\,(1 + at + bt^2)$ dargestellt, und es ist

| | a | b |
|---|---|---|
| für $C_{12}H_{22}O_{11} + 25\,H_2O$, bei $t = 0$ bis $35^0$: | 0,0002536 | 0,00000494 |
| „ „ $+ 100\,H_2O$, bei $t = 0$ bis $35^0$: | 0,0000838 | 0,00000784 |
| „ „ $+ 400\,H_2O$, bei $t = 0$ bis $30^0$: | 0,0000132 | 0,00000934. |

während die mittleren cubischen Coëfficienten, zwischen $t = 0$ bis $100^0$ C., 0,0007030, 0,0009622 und 0,0010066 betragen. Nähere Angaben über die Wärmeausdehnung von Zuckerlösungen im Zusammenhange mit deren Concentration und Temperatur, hat für die Grenzen $t = 0$ bis $30^0$ C. TAMMANN gemacht (Z. Ph. 13. 179).

Für die Volumina verschieden concentrirter Zuckerlösungen zwischen 0 und $100^0$ stellte GERLACH (D. 172, 38; Z. 14, 355) genaue Tabellen auf, denen beispielweise folgende Ziffern entnommen sind:

| | 10 Proc. Zucker | 20 Proc. Zucker | 30 Proc. Zucker | 40 Proc. Zucker | 50 Proc. Zucker |
|---|---|---|---|---|---|
| bei 0° C. | 10 000 | 10 000 | 10 000 | 10 000 | 10 000 |
| „ 20° C. | 10 033 | 10 041 | 10 049 | 10 058 | 10 069 |
| „ 40° C. | 10 101 | 10 112 | 10 124 | 10 136 | 10 156 |
| „ 60° C. | 10 197 | 10 209 | 10 222 | 10 235 | 10 253 |
| „ 80° C. | 10 316 | 10 325 | 10 335 | 10 345 | 10 360 |
| „ 100° C. | 10 442 | 10 450 | 10 456 | 10 465 | 10 457 |

Aus diesen ergeben sich u. A. nachstehende Werthe für die specifischen Gewichte von Zuckerlösungen bei wachsender Temperatur und Concentration, bezogen auf Wasser von 17,5° C.:

| | 0 Proc. Zucker | 15 Proc. Zucker | 30 Proc. Zucker | 45 Proc. Zucker | 60 Proc. Zucker | 75 Proc. Zucker |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 1,0007 | 1,0636 | 1,1337 | 1,2113 | 1,2972 | 1,3916 |
| 20° | 0,9996 | 1,0606 | 1,1288 | 1,2046 | 1,2889 | 1,3822 |
| 40° | 0,9942 | 1,0504 | 1,1212 | 1,1958 | 1,2794 | 1,3722 |
| 60° | 0,9857 | 1,0448 | 1,0881 | 1,1851 | 1,2683 | 1,3610 |
| 80° | 0,9745 | 1,0336 | 1,0768 | 1,1729 | 1,2562 | 1,3488 |
| 100° | 0,9621 | 1,0202 | 1,0634 | 1,1597 | 1,2427 | 1,3356 |

Mit Hülfe der GERLACH'schen, hier nur auszugsweise wiedergegebenen Tafeln, ist es möglich, das bei beliebiger Temperatur bestimmte specifische Gewicht einer Zuckerlösung auf das bei der Normaltemperatur $t = 17{,}5^{\circ}$ gültige zu reduciren. Behufs Ersparung der nöthigen Umrechnungen auf die entsprechenden Procentgehalte stellte zuerst SACHS, auf Veranlassung STAMMER's, eine Tabelle auf, welcher beispielsweise folgende Zahlen entlehnt sind:

| | 0 Proc. | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 50 | 60 | 70 | 75 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | von der Anzeige des Saccharometers abzuziehen | | | | | | | | | | | | |
| 0° C. | 0,17 | 0,30 | 0,41 | 0,52 | 0,62 | 0,72 | 0,82 | 0,92 | 0,98 | 1,11 | 1,22 | 1,25 | 1,29 |
| 5 „ | 0,23 | 0,30 | 0,37 | 0,44 | 0,52 | 0,59 | 0,65 | 0,72 | 0,75 | 0,80 | 0,88 | 0,91 | 0,94 |
| 10 „ | 0,20 | 0,26 | 0,29 | 0,33 | 0,36 | 0,39 | 0,42 | 0,45 | 0,48 | 0,50 | 0,54 | 0,58 | 0,61 |
| 15 „ | 0,09 | 0,11 | 0,12 | 0,14 | 0,14 | 0,15 | 0,16 | 0,17 | 0,17 | 0,17 | 0,19 | 0,21 | 0,25 |
| | zu der Anzeige des Saccharometers zuzufügen | | | | | | | | | | | | |
| 20 „ | 0,11 | 0,14 | 0,15 | 0,17 | 0,17 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,19 | 0,19 | 0,18 | 0,15 | 0,11 |
| 25 „ | 0,37 | 0,44 | 0,47 | 0,49 | 0,51 | 0,53 | 0,54 | 0,55 | 0,55 | 0,58 | 0,54 | 0,51 | 0,48 |
| 30 „ | 0,70 | 0,78 | 0,82 | 0,87 | 0,87 | 0,92 | 0,92 | 0,94 | 0,94 | 0,98 | 0,94 | 0,88 | 0,86 |
| 35 „ | 1,10 | 1,17 | 1,22 | 1,24 | 1,30 | 1,32 | 1,33 | 1,35 | 1,36 | 1,39 | 1,34 | 1,27 | 1,25 |
| 40 „ | 1,50 | 1,61 | 1,67 | 1,71 | 1,73 | 1,79 | 1,79 | 1,80 | 1,82 | 1,83 | 1,78 | 1,69 | 1,65 |
| 50 „ | — | 2,65 | 2,71 | 2,74 | 2,78 | 2,80 | 2,80 | 2,80 | 2,80 | 2,79 | 2,70 | 2,56 | 2,51 |
| 60 „ | — | 3,87 | 3,88 | 3,88 | 3,88 | 3,88 | 3,88 | 3,88 | 3,90 | 3,82 | 3,70 | 3,43 | 3,41 |
| 70 „ | — | — | 5,18 | 5,20 | 5,14 | 5,13 | 5,10 | 5,08 | 5,06 | 4,90 | 4,72 | 4,47 | 4,35 |
| 80 „ | — | — | 6,62 | 6,59 | 6,54 | 6,46 | 6,38 | 6,30 | 6,26 | 6,06 | 5,82 | 5,50 | 5,33 |

Die ausführlichen Tafeln von LE DOCTE, die in dessen „Traité complet du controle chimique de la Fabrication du sucre" (Bruxelles 1884) niedergelegt sind, und die Reduction der specifischen Gewichte auf die Normaltemperatur $t = 15^0$ zum Gegenstande haben, sind leider ungenau, weil sie auf Grund der irrthümlichen Angabe PELLET's berechnet wurden, dass die Ausdehnungs-Coëfficienten der Zuckerlösungen die nämlichen seien, wie die des reinen Wassers. Richtiger sind die Zahlen von DUPONT (Bl. Ass. 3, 1), die sich aber nur auf die spec. Gew. 1,050, 1,055, 1,060, 1,065, 1,070, 1,075, und 1,080 bei $t = 15^0$ (entsprechend 12,32, 13,49, 14,65, 15,81, 16,95, 18,09, und 19,21 Gewichtsprocenten Zucker nach SCHEIBLER), für die Grenzen $t = 1$ bis 30° C. beziehen:

| $t$ | 1,050 | 1,055 | 1,060 | 1,065 | 1,070 | 1,075 | 1,080 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,04725 | 1,05225 | 1,05725 | 1,06225 | 1,06725 | 1,07200 | 1,07675 |
| 5 | 1,04775 | 1,05300 | 1,05800 | 1,06300 | 1,06800 | 1,07300 | 1,07775 |
| 10 | 1,04875 | 1,05400 | 1,05900 | 1,06400 | 1,06900 | 1,07400 | 1,07900 |
| 15 | 1,05000 | 1,05500 | 1,06000 | 1,06500 | 1,07000 | 1,07500 | 1,08000 |
| 20 | 1,05100 | 1,05600 | 1,06100 | 1,06600 | 1,07125 | 1,07625 | 1,08125 |
| 25 | 1,05200 | 1,05700 | 1,06225 | 1,06725 | 1,07250 | 1,07750 | 1,08250 |
| 30 | 1,05300 | 1,05800 | 1,06350 | 1,06850 | 1,07400 | 1,07900 | 1,08400 |

Wirklich genaue, und allen praktischen Bedürfnissen völlig Rechnung tragende Zahlen enthält jedoch die zweite Haupttafel in SCHEIBLER's oben genanntem Tabellenwerke, auf welcher die wahren specifischen Gewichte, bezw. sogleich die wahren Procentgehalte für $t = 15^0$, welche den zwischen $t = 0$ bis 50° beobachteten scheinbaren Gehalten von 0- bis 75procentigen Zuckerlösungen entsprechen, unmittelbar abgelesen werden können. Dieser Tafel (s. auch N. Z. 25, 185) sind z. B. folgende Werthe entnommen:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t = 0^0$ | 1,10 | 5,20 | 10,31 | 15,42 | 20,51 | 25,60 | 30,68 | 35,75 |
| $t = 5^0$ | 1,16 | 5,22 | 10,29 | 15,36 | 20,42 | 25,47 | 30,52 | 35,55 |
| $t = 10^0$ | 1,12 | 5,15 | 10,19 | 15,22 | 20,24 | 25,24 | 30,29 | 35,30 |
| $t = 15^0$ | 1,00 | 5,00 | 10,00 | 15,00 | 20,00 | 25,00 | 30,00 | 35,00 |
| $t = 20^0$ | 0,80 | 4,78 | 9,75 | 14,72 | 19,70 | 24,69 | 29,67 | 34,66 |
| $t = 25^0$ | 0,53 | 4,49 | 9,44 | 14,40 | 19,36 | 24,34 | 29,32 | 34,30 |
| $t = 30^0$ | 0,20 | 4,15 | 9,09 | 14,03 | 18,99 | 23,95 | 28,93 | 33,90 |
| $t = 35^0$ | − 0,18 | 3,75 | 8,69 | 13,62 | 18,57 | 23,53 | 28,50 | 33,48 |
| $t = 40^0$ | − 0,61 | 3,32 | 8,24 | 13,17 | 18,12 | 23,08 | 28,05 | 33,02 |
| $t = 45^0$ | − 1,09 | 2,83 | 7,75 | 12,68 | 17,62 | 22,59 | 27,56 | 32,54 |
| $t = 50^0$ | − 1,61 | 2,29 | 7,21 | 12,14 | 17,09 | 22,06 | 27,04 | 32,02 |
| $t = 55^0$ | − 2,09 | 1,71 | 6,63 | 11,57 | 16,52 | 21,05 | 26,49 | 31,49 |
| $t = 60^0$ | − 2,57 | 1,07 | 6,00 | 10,95 | 15,92 | 20,91 | 25,92 | 30,93 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t = 0°$ | 40,82 | 45,88 | 50,93 | 55,98 | 61,02 | 66,05 | 71,07 | 76,09 |
| $t = 5°$ | 40,59 | 45,61 | 50,64 | 55,66 | 60,69 | 65,70 | 70,71 | 75,72 |
| $t = 10°$ | 40,31 | 45,32 | 50,33 | 55,34 | 60,35 | 65,35 | 70,36 | 75,36 |
| $t = 15°$ | 40,00 | 45,00 | 50,00 | 55,00 | 60,00 | 65,00 | 70,00 | 75,00 |
| $t = 20°$ | 39,66 | 44,65 | 49,65 | 54,64 | 59,64 | 64,64 | 69,64 | 74,64 |
| $t = 25°$ | 39,29 | 44,28 | 49,27 | 54,27 | 59,27 | 64,27 | 69,27 | 74,28 |
| $t = 30°$ | 38,89 | 43,83 | 48,87 | 53,87 | 58,88 | 63,89 | 68,90 | 73,91 |
| $t = 35°$ | 38,46 | 43,45 | 48,45 | 53,46 | 58,47 | 63,48 | 68,50 | 73,52 |
| $t = 40°$ | 38.01 | 43,00 | 48,00 | 53,02 | 58,04 | 63,06 | 68,09 | 73,12 |
| $t = 45°$ | 37,53 | 42,53 | 47,54 | 52,56 | 57,49 | 62,62 | 67,65 | 72,70 |
| $t = 50°$ | 37,03 | 42,04 | 47,05 | 52,08 | 57,12 | 62,16 | 67,20 | 72,25 |
| $t = 55°$ | 36,50 | 41,53 | 46,56 | 51,60 | 56,64 | 61,69 | 66,75 | 71,80 |
| $t = 60°$ | 35,97 | 41,00 | 46,05 | 51,11 | 56,17 | 61,23 | 66,29 | 71,35 |

Zeigt also z. B. eine Lösung bei 50°C. einen scheinbaren Procentgehalt von 17,09, so ergiebt sich der wahre bei 15°C. ohne Weiteres zu 20,00 Proc.

Beim Lösen des Zuckers in Wasser tritt, wie schon Réaumur und Petit le Médecin 1733 wahrnahmen, erhebliche Contraction ein, und zwar nach Gerlach (a. a. O.) nicht nur, wie Maumené angab, bloss bei Darstellung verdünnter Lösungen; bezeichnet man mit $Z$ und $W$ den gewichtsprocentischen Gehalt an Zucker und Wasser, mit $sp$ das specifische Gewicht bei 17,5°, und mit $V$ das Volumen nach dem vollständigen Mischen, so hat man z. B.:

| Z | W | sp | V |
|---|---|---|---|
| 0 | 100 | 1,0000 | 100,000 |
| 10 | 90 | 1,0404 | 99,819 |
| 20 | 80 | 1,0832 | 99,716 |
| 30 | 70 | 1,1295 | 99,620 |
| 40 | 60 | 1,1794 | 99,560 |
| 50 | 50 | 1,2329 | 99,577 |
| 60 | 40 | 1,2900 | 99,710 |
| 70 | 30 | 1,3507 | 100,000 |

Bedeutet $x$ die Procente gelösten Zuckers, so ist die eintretende Volumveränderung nach Brix (Z. 4, 308):

$$v = 0{,}0288747\, x - 0{,}000083613\, x^2 - 0{,}0000020513\, x^3.$$

Scheibler (N. Z. 25, 37) giebt die Gleichung

$$v = 0{,}0273731\, x - 0{,}000114939\, x^2 - 0{,}00000158792\, x^3,$$

der gemäss das Maximum von $v$ bei $x = 55{,}423$ Proc. liegt, und $v = 0{,}893708$ beträgt, während es Gerlach $v = 0{,}9946$ für $x = 56{,}25$ Proc. fand. Ziegler (Ö. 12, 760) beobachtete folgende Contractionen:

| Z | W | V | Z | W | V |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 100 | 100,0000 | 55,0 | 45,0 | 99,0059 |
| 10 | 90 | 99,7218 | 55,9 | 44,1 | 99,0055 |
| 20 | 80 | 99,4782 | 56,0 | 44,0 | 99,0042 |
| 30 | 70 | 99,2822 | 56,1 | 43,9 | 99,0055 |
| 40 | 60 | 99,1103 | 57,0 | 43,0 | 99,0059 |
| 50 | 50 | 99,0219 | | | |
| 60 | 40 | 99,0121 | | | |
| 70 | 30 | 99,0921 | | | |
| 80 | 20 | 99,2756 | | | |
| 90 | 10 | 99,5745 | | | |
| 100 | 0 | 100,0000 | | | |

Hiernach läge das Maximum bei $x = 56$ Proc., und betrüge $v = 0{,}9958$, was sich der GERLACH'schen Zahl mehr nähert als der SCHEIBLER'schen.

Ueber die Ursache der Contraction lassen sich zur Zeit noch keine bestimmten Erklärungen geben; BREDIG (Z. Ph. 4, 455) schreibt sie dem hohen Drucke zu, unter dem der gelöste Körper innerhalb der Lösung steht, KISTIAKOWSKY's Versuche (Z. Ph. 6, 121) sprechen für eine specifische Anziehung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz — die indessen NERNST (Z. Ph. 4, 374) in Abrede stellt —, und CHARPY (C. r. 114, 539) denkt an eine besondere Constitution der Wassermolecüle, sowie an die Bildung hydratähnlicher chemischer Verbindungen.

Mit Hülfe der Contractionszahlen ($c$) lässt sich nach ZIEGLER (a. a. O.) eine allgemeine Formel für den Zusammenhang zwischen dem Procentgehalte ($p$), oder den Graden BALLING und BRIX. und dem specifischen Gewichte ($s$) der Zuckerlösungen aufstellen; man hat

$$p = 279{,}25\,\frac{s-1}{s} - 2{,}79\,c, \text{ und } s = \frac{27\,925}{279{,}25\,(100-c) - 100\,p}.$$

Einen speciellen Ausdruck, für $t = 17{,}5^0$, hatte bereits SIDERSKY gegeben (Z. 30, 1108): $s = 1 + 0{,}003865\,p + 0{,}00015\,p^2$. Nach LORENZ (Ö. 20, 571) herrscht zwischen $s$ und $p$ die Beziehung $s = \frac{A + B\,p}{C + p}$, und für die Grenzen $p = 0$ bis 35, $p = 35$ bis 70, und $p = 70$ bis 100, ergiebt die Berechnung der Constanten $A$, $B$, $C$, gemäss SCHEIBLER-MATEGCZEK's Tabellen,

$$s = \frac{292{,}702 + 0{,}13601\,p}{292{,}717 - p} \text{ oder umgerechnet: } s = \frac{29\,374 + 14\,p}{29\,375 - 100\,p}$$

$$s = \frac{349{,}8187 + 0{,}427829\,p}{351{,}1209 - p} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad s = \frac{35\,026 + 43\,p}{35\,163 - 100\,p}$$

$$s = \frac{419{,}7786 + 0{,}916418p}{428{,}2836 - p} \text{ oder umgerechnet: } s = \frac{42\,067 + 92p}{42\,908 - 100p},$$

ferner hat man für die Grenzen $s = 1$ bis 1,15411, $s = 1{,}15411$ bis 1,35088, und $s = 1{,}35088$ bis 1,55785:

$$p = \frac{29\,375\,s - 29\,374}{100\,s + 14},\ p = \frac{35\,163\,s - 35\,036}{100\,s + 43},\ p = \frac{42\,908\,s - 42\,067}{100\,s + 92}.$$

Als sehr annähernde Formel für die Beziehung zwischen specifischem Gewichte und Concentration der Lösung fand NATANSON (Z. Ph. 10, 748):

$$w - v = c \cdot \frac{h}{1 + h} = c . k,$$

worin $w$ und $v$ das specifische Volumen des Lösungsmittels und der Lösung bedeutet, $h$ die Concentration der Lösung, $c$ eine bei gleichbleibendem Drucke und stetiger Temperatur constante Grösse, und $k$ das Verhältniss der Masse des gelösten Körpers zu jener der Lösung; für $100\,k = 1$ bis 25 sinkt $\frac{c}{w}$ allmählich von 0,38650 bis auf 0,38359 herab.

Für concentrirte Lösungen, mit 1 bis 45 g Zucker in 100 ccm vermehrt sich nach PERIER (C. r. 108, 1202) das specifische Gewicht für die Zunahme von je 1 g ungefähr um 0,00388, für Lösungen mit 45 bis 50 g bezw. 50 bis 100 g in 100 ccm um 0,00372 bezw. 0,00364. Für stark verdünnte Lösungen kann man, nach GROSHANS (Mon. III, 12, 1027), auf Grund der specifischen Gewichtszahlen eine Constante aufstellen, um welche man sich das Volumen des Lösungswassers, jeder erfolgenden Verdünnung entsprechend, vergrössert denken kann. KOHLRAUSCH und HALLWACHS (Centr. 93 b., 1044; Z. Ph. 12, 538) fanden, dass für sehr verdünnte Zuckerlösungen die Aenderungen des specifischen Gewichtes denen der Concentration nicht proportional verlaufen; bedeutet $m$ den Moleculargehalt der Lösung (Grammäquivalente im Liter), $v$ die Molecularverdünnung (Liter auf ein Grammäquivalent), $s$ das specifische Gewicht, und $\varphi$ das Volumen eines Grammmolecüles Zucker in ccm (berechnet, unter der formalen Annahme das Wasser ändere sein Volumen nicht, aus $\varphi = \frac{A}{Q}$, worin $A$ das Aequivalentgewicht des Zuckers und $Q$ die Dichte des Wassers ist), so hat man, für $t = 17{,}4^{0}$C.:

| $m$ | $v$ | $1000 \frac{s-1}{m}$ | $\varphi$ |
|---|---|---|---|
| 0 | — | 133,8 | 209,0 |
| 0,00125 | 800 | 133,8 | 208,7 |
| 0,0025 | 400 | 133,1 | 208,7 |
| 0,0050 | 200 | 133,0 | 209,4 |
| 0,01 | 100 | 133,0 | 209,5 |
| 0,02 | 50 | 132,8 | 209,5 |
| 0,05 | 20 | 132,7 | 209,7 |
| 0,1 | 10 | 132,5 | 209,8 |
| 0,2 | 5 | 131,8 | 210,0 |
| 0,5 | 2 | 131,0 | 210,7 |
| 1,0 | 1 | 131,0 | 211,5 |
| 2,0 | 0,50 | 128,9 | 213,6 |
| 3,0 | 0,33 | 126,6 | 215,9 |

und $\varphi$ zeigt sich also fast constant, und nahezu gleich dem Molecularvolumen des Zuckers in festem Zustande. Zu dem nämlichen Schlusse führen auch Versuche von SCHMIDT (M. 11, 37):

| Procentgehalt | Specif. Gew. bei 17,5° | Molecularvolumen |
|---|---|---|
| 1 | 1,003880 | 209,83 |
| 2 | 1,007788 | 209,85 |
| 3 | 1,011725 | 209,88 |
| 4 | 1,015691 | 209,91 |
| 5 | 1,019686 | 209,95 |
| 10 | 1,040104 | 210,13 |
| 15 | 1,061278 | 210,35 |
| 20 | 1,083234 | 210,60 |
| 25 | 1,105995 | 210,92 |
| 30 | 1,129586 | 211,22 |
| 40 | 1,179358 | 211,97 |
| 50 | 1,232748 | 214,49 |
| 75 | 1,383342 | 215,67 |

Es bleibt jedoch, wie OSTWALD besonders hervorhebt (Z. Ph. 6, 91), zu beachten, dass die Methode, die Differenz der Molecularvolume der Lösung und des Lösungsmittels als Molecularvolum des gelösten Stoffes zu betrachten, zuweilen zu negativen Werthen führt (indem das Lösungsmittel eine Volumabnahme erleidet), und deshalb in dieser Form nicht als allgemein zulässig gelten kann.

Die specifischen Gewichte alkoholischer Zuckerlösungen bestimmte WEICKERT (Z. 33, 743); seine Tabelle bezieht sich jedoch nur auf Lösungen von 11 bis 24° Brix in Alkohol von 92 Proc. bei $t = 12^4/_9$° R., und diese Normaltemperatur muss genauestens eingehalten werden, da Abweichungen von $^1/_{10}$° R. schon erhebliche Differenzen im Gefolge haben.

Die Ergebnisse der Versuche von SCHEIBLER und von FLOURENS s. weiter unten bei „Löslichkeit“.

Siedepunkte. Die Siedepunkte von wässerigen Lösungen bestimmte zuerst GERLACH (Z. 13, 283):

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Proc. Zucker: | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90,8 |
| Temperatur: | 100,4 | 100,6 | 101,0 | 101,5 | 102,0 | 103,0 | 106,5 | 112,0 | 130° C. |

FLOURENS (C. r. 83, 150) giebt folgende Zahlen an:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Proc. Zucker: | 67,25 | 79,50 | 85,00 | 88,50 | 91,20 | 92,25 |
| Temperatur: | 105 | 110 | 115 | 120 | 125 | 130° C. |

DUPONT (Bl. Ass. 3, 1) fand nachstehende Werthe, welche annähernd den, beim Kochen des Zuckers in der Praxis üblichen Grenzpunkten entsprechen, nämlich der sogen. Fadenprobe, der kleinen und grossen Hakenprobe, der kleinen und grossen Pustprobe, und dem kleinen und grossen Bruche:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Proc. Zucker: | 86 | 87 | 88 | 89 | 91 | 92,67 | 93,75 |
| Temperatur: | 109 | 110,5 | 112 | 116 | 121 | 122 | 128,5° C. |

FRENTZEL endlich veröffentlichte eine neue, mit der GERLACH-schen ziemlich gut übereinstimmende Zahlenreihe (Z. 43, 266):

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Proc. Zucker: | | | | | | | | | | | |
| 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 |
| Temperatur: | | | | | | | | | | | |
| 100,1 | 100,3 | 100,6 | 101,1 | 101,9 | 102,4 | 103,0 | 103,9 | 105,3 | 107,3 | 110,5 | 114,2 |

Löslichkeit, und Natur der Lösung. Die Löslichkeit des Zuckers in Wasser ist, wie seit Langem bekannt, in hohem Grade von der Temperatur abhängig. Nach SCHEIBLER (Z. 22, 246) lösen sich in 100 Thln. Wasser:

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur: | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50° C. |
| Proc. Zucker: | 65,0 | 65,2 | 65,6 | 66,1 | 67,0 | 68,2 | 69,8 | 72,4 | 75,8 | 79,2 | 82,7 |

Nach FLOURENS (C. r. 83, 150) beträgt der Zuckergehalt von bei 0 bis 100° gesättigten Lösungen:

| Temperatur | Proc. Zucker | Temperatur | Proc. Zucker | Temperatur | Proc. Zucker |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 64,7 | 35 | 68,8 | 70 | 76,1 |
| 5 | 65,0 | 40 | 69,75 | 75 | 77,2 |
| 10 | 65,5 | 45 | 70,8 | 80 | 78,35 |
| 15 | 66,0 | 50 | 71,8 | 85 | 79,5 |
| 20 | 66,5 | 55 | 72,8 | 90 | 80,6 |
| 25 | 67,2 | 60 | 74,0 | 95 | 81,6 |
| 30 | 68,0 | 65 | 75,0 | 100 | 82,5 |

COURTONNE (C. r. 85, 959; Z. 27, 1035) fand diese Zahlen vielfach zu hoch, auch zeigen sie an manchen Stellen erhebliche

Abweichungen, die z. B. bei 50° C. schon 10,9 Proc. Zucker erreichen, und offenbar von der Benutzung zu weniger oder ungenauer Fundamentalwerthe herrühren. HERZFELD (Z. 42, 161 und 232) unternahm deshalb eine neue gründliche Bestimmung der Löslichkeit des Zuckers in Wasser; ein eigens construirter, mit Rührwerk versehener Apparat konnte beliebig lange auf constanter, bis 0,1° C. genauer Temperatur erhalten werden, und die frisch hergestellte Zuckerlösung, die für die jedesmalige Temperatur schwach über- oder untersättigt war, wurde in ihm mit möglichst viel Krystallzucker zusammengebracht, und in steter Bewegung erhalten. Durch allmähliches Herabgehen von einer höheren oder durch ebensolches Ansteigen von einer niedrigeren Temperatur aus, bis zur gewünschten und constant erhaltenen, musste, indem entweder etwas Zucker auskrystallisirte oder in Lösung ging, ein übereinstimmendes Resultat erhalten werden. Die sorgfältigst angestellten Fundamentalversuche ergaben, dass sich in 100 Thln. gelöst befinden:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| bei ° C.: | 5,2 | 19,15 | 28,8 | 49,53 | 59,4 | 99,45 |
| Proc. Zucker: | 65,17 | 66,65 | 68,31 | 72,23 | 74,33 | 82,76 |

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sich hieraus als allgemeine Formel der procentischen Löslichkeit $y$ bei $x^0$ C.:

$$y = 64{,}1835 + 0{,}13477\,x + 0{,}0005307\,x^2,$$

und auf Grund derselben wurde eine Tabelle entworfen (Z. 42, 773), welcher folgende Werthe entnommen sind (es stehen unter $A$ die ° C., unter $B$ die Procente Zucker oder Grade Brix bei 17,5° C., unter $C$ die spec. Gew. bei 17,5° C., unter $D$ die Brixgrade, und unter $E$ die specifischen Gewichte bei den entsprechenden Lösungstemperaturen):

| *A* | *B* | *C* | *D* | *E* |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 64,18 | 1,31490 | 65,41 | 1,32239 |
| 10 | 65,58 | 1,32353 | 66,14 | 1,32687 |
| 20 | 67,09 | 1,33272 | 66,93 | 1,33174 |
| 30 | 68,70 | 1,34273 | 67,81 | 1,33718 |
| 40 | 70,42 | 1,35353 | 68,73 | 1,34292 |
| 50 | 72,25 | 1,36515 | 69,72 | 1,34912 |
| 60 | 74,18 | 1,37755 | 70,77 | 1,35574 |
| 70 | 76,22 | 1,39083 | — | — |
| 80 | 78,36 | 1,40493 | — | — |
| 90 | 80,61 | 1,41996 | — | — |
| 100 | 82,97 | 1,43594 | — | — |

Die Angabe MAUMENÉ's, dass 1 Thl. Wasser bei 15° 3 Thle. Zucker auflöse, ist nach HERZFELD's Versuchen, ebenso wie nach den früheren von SCHEIBLER (Z. 22, 246), FELTZ (Z. 24, 174), MARSCHALL (Z. 20, 339), COURTONNE (A. ch. V, 12, 569), und FLOURENS (C. r. 83, 150), entschieden unrichtig; nach HERZFELD's Tabelle enthält die bei 15° gesättigte Lösung 66,33 Proc. Zucker, und erst die bei 64° gesättigte 74,98 Proc., also 3 Thle. Zucker auf 1 Thl. Wasser. Das specifische Gewicht der bei 15° gesättigten Lösung, das MICHEL und KRAFFT (A. ch. III, 41, 471) zu 1,345082, ANTHON (Z. 18, 615) zu 1,3272 bestimmt hatten, beträgt nach HERZFELD (a. a. O.) bei 15° C. 1,32927 und bei 17,5° C. 1,32804.

Nach Untersuchungen von PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 16, R. 280) und von NUGUES (Bl. Ass. 10, 22), lösen 100 Thle. Wasser bei 27° C. 213,5 Thle., und bei 18° C. 203,96 Thle. Zucker, die Lösungen enthalten demnach bei 27° 68,8 Proc. und bei 18° 67,1 Proc.; diese Zahlen stimmen mit den entsprechenden HERZFELD's, 68,21 bezw. 66,78 Proc., gut überein.

Bezeichnet man mit $A$ die Temperaturen, mit $B$ die in 100 Thln. Lösung enthaltenen Gewichtsprocente Zucker, mit $C$ die von 100 Thln. Wasser gelöste Zuckermenge, mit $D$ die auf 1 Thl. gelösten Zucker entfallende Wassermenge, und mit $E$ die specif. Gewichte bei 17,5° C., so ergiebt sich aus HERZFELD's Tabellen:

| $A$ | $B$ | $C$ | $D$ | $E$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 64,18 | 179,2 | 0,5580 | 1,31490 |
| 5 | 64,87 | 184,7 | 0,5414 | 1,31920 |
| 10 | 65,58 | 190,5 | 0,5249 | 1,32353 |
| 15 | 66,30 | 197,0 | 0,5076 | 1,32804 |
| 20 | 67,09 | 203,9 | 0,4904 | 1,33272 |
| 25 | 67,89 | 211,4 | 0,4730 | 1,33768 |
| 30 | 68,70 | 219,5 | 0,4556 | 1,34273 |
| 35 | 69,55 | 228,4 | 0,4378 | 1,34805 |
| 40 | 70,42 | 238,1 | 0,4200 | 1,35353 |
| 45 | 71,32 | 248,7 | 0,4021 | 1,35923 |
| 50 | 72,25 | 260,4 | 0,3840 | 1,36515 |
| 55 | 73,20 | 273,1 | 0,3662 | 1,37124 |
| 60 | 74,18 | 287,3 | 0,3481 | 1,37755 |
| 65 | 75,18 | 302,9 | 0,3301 | 1,38404 |
| 70 | 76,22 | 320,5 | 0,3120 | 1,39083 |
| 75 | 77,27 | 339,9 | 0,2942 | 1,39772 |
| 80 | 78,36 | 362,1 | 0,2762 | 1,40493 |
| 85 | 79,46 | 386,8 | 0,2585 | 1,41225 |
| 90 | 80,61 | 415,7 | 0,2406 | 1,41996 |
| 95 | 81,77 | 448,6 | 0,2229 | 1,42778 |
| 100 | 82,97 | 487,2 | 0,2053 | 1,43594 |

Die Löslichkeit des Zuckers in Wasser von 14 bis 18° C. wird nach SCHEIBLER (Z. 17, 449) durch die Gegenwart kleiner Mengen schwefelsaurer, salpetersaurer, salzsaurer und kohlensaurer Alkalien nur unbedeutend beeinflusst; diese Salzlösungen nehmen insgesammt etwas weniger Zucker auf, als reines Wasser, und zwar die kaliumhaltigen wieder etwas mehr, als die entsprechenden natriumhaltigen (Näheres siehe weiter unten).

Sehr bemerkenswerth ist die besondere Neigung des Zuckers zur Bildung übersättigter Lösungen, namentlich wässeriger, welche sich nach POTILITZIN (Bl. III, 6, 213) auf eine Desaggregation in mehrere Modificationen oder Hydrate, die sich unter einander in labilem Gleichgewichte befinden, zurückführen lassen soll. MAUMENÉ behauptet, dass unter Umständen selbst das Zehnfache jener Menge gelöst bleiben könne, die sich aus den Versuchen SCHEIBLER's ergiebt. Versetzt man concentrirte wässerige Zuckerlösung mit starkem Alkohol, so scheidet sich ein Theil des Zuckers aus, und die überstehende klare Lösung ist übersättigt (SOSTMANN, Z. 22, 837); die Ausscheidung des so in Lösung gehaltenen Zuckers lässt sich mit Sicherheit nur durch Zusatz von absolutem Alkohol erzielen: der Zucker fällt dabei als zähe amorphe Masse aus, die erst nach einiger Zeit krystallinisch wird. Das Einbringen kleiner Mengen von Zuckerkrystallen in die übersättigte Lösung, welches schon LAMPADIUS (A. ch. I, 38, 76) empfahl, führt zwar bei alkoholischen und methylalkoholischen Lösungen zum Ziel (MARGUERITE, J. fabr. 1869, 22; GUNNING, N. Z. 21, 340), nicht aber, oder wenigstens nicht regelmässig, bei wässerigen; beim Eindampfen einer gesättigten Lösung krystallisirt daher auch nicht stets die dem verdampften Wasser äquivalente Zuckermenge aus, wie dieses FLOURENS (C. r. 83, 150; Z. 26, 737) den älteren Behauptungen DUTRONE's gegenüber festgestellt hat.

Abweichend von anderen krystallisirten Stoffen (namentlich Salzen) löst sich krystallisirter Zucker anfangs zwar rasch, dann aber, selbst bei fortwährendem Umrühren, nur sehr langsam bis zur Sättigung; bei amorphem Zucker aber beginnt die Lösung anfangs langsam, und zwar erst nach völliger Durchweichung, schreitet dann gleichmässig, bis weit über die Sättigungsconcentration hinaus fort (und zwar desto weiter und schneller, je grösser der Ueberschuss an amorphem Zucker und je geringer dessen absolute Menge ist), und führt schliesslich zur Ausscheidung kleiner Krystalle, worauf die Concentration rasch bis zu jener des entsprechenden Sättigungspunktes fällt. Aus diesen That-

sachen schliesst WULFF (Z. 37, 918), dass Zucker nur in der amorphen Modification in der Lösung vorhanden sei, d. h. dass diese in Wahrheit keine echte Lösung, sondern eine Mischung von amorphem Zucker und Wasser darstelle, deren Molecüle, da eine Grenze der Löslichkeit fehlt, als nach allen Verhältnissen mischbar anzusehen seien. Als Beweise dieser Anschauung führt WULFF an:

1. Den continuirlichen Uebergang des festen amorphen Zuckers in wässerige Lösung, und der verkochenden wässerigen Lösung in amorphen Zucker (sogen. Bonbonmasse).
2. Die übereinstimmende Rechtsdrehung des gelösten und des festen amorphen Zuckers (s. weiter unten).
3. Die Verzögerungen, die beim Lösen und Krystallisiren in der Nähe des Sättigungspunktes eintreten, indem die krystallisirte Form in die amorphe übergehen muss, und umgekehrt.
4. Den oft schon grossen Einfluss ganz geringer Beimengungen auf das Krystallisationsvermögen der Lösungen.
5. Die Verzögerung oder das Ausbleiben der Krystallisation bei zu raschem oder zu weitem Abkühlen concentrirter Lösungen, und die Förderung der Krystallisation solcher bereits ausgekühlter Lösungen durch öfteres mässiges Anwärmen.

Auf einige dieser Beweise, sowie auf mehrere andere Gründe, welche die Annahme WULFF's zu bestätigen geeignet sind, wird noch später zurückzukommen sein.

In absolutem Alkohol löst sich der Zucker nur sehr wenig, nämlich in 80 Thln., bei Siedetemperatur. Die Löslichkeit in verdünntem Alkohol hat SCHEIBLER gemessen (Z. 22, 246):

| Volumprocente Alkohol | Temperatur | spec. Gew. bei 17,5° C. | 100 ccm Lösung enthalten g Zucker |
|---|---|---|---|
| | 0 | 1,2991 | 80,7 |
| 10 | 14 | 1,3000 | 81,5 |
| | 40 | — | 95,4 |
| | 0 | 1,2360 | 74,2 |
| 20 | 14 | 1,2662 | 74,5 |
| | 40 | — | 90,0 |
| | 0 | 1,2293 | 65,5 |
| 30 | 14 | 1,2327 | 67,9 |
| | 40 | — | 82,2 |
| | 0 | 1,1823 | 56,7 |
| 40 | 14 | 1,1848 | 58,0 |
| | 40 | — | 74,9 |

| Volumprocente Alkohol | Temperatur | spec. Gew. bei 17,5° C. | 100 ccm Lösung enthalten g Zucker |
|---|---|---|---|
| 50 | 0 | 1,1294 | 45,9 |
| | 14 | 1,1305 | 47,1 |
| | 40 | — | 63,4 |
| 60 | 0 | 1,0500 | 32,9 |
| | 14 | 1,0582 | 33,9 |
| | 40 | — | 49,9 |
| 70 | 0 | 0,9721 | 18,2 |
| | 14 | 0,9746 | 18,8 |
| | 40 | — | 31,4 |
| 80 | 0 | 0,8931 | 6,4 |
| | 14 | 0,8953 | 6,6 |
| | 40 | — | 13,3 |
| 90 | 0 | 0,8369 | 0,7 |
| | 14 | 0,8376 | 0,9 |
| | 40 | — | 2,3 |
| 97,4 | 0 | 0,8062 | 0,1 |
| | 14 | 0,8082 | 0,4 |
| | 40 | — | 0,5 |

FLOURENS (C. r. 83, 150) fand folgende Zahlen, wobei unter *A* die Alkoholprocente der Lösung stehen, unter $B$, $B_1$ $B_2$ die spec. Gew. bei 17,5°, und unter $C$, $C_1$ $C_2$ die g Zucker in 100 ccm der bei 0°, 14°, bezw. 40° bereiteten Lösungen:

| *A* | *B* | *C* | $B_1$ | $C_1$ | $B_2$ | $C_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,3248 | 85,8 | 1,3258 | 87,5 | — | 105,2 |
| 10 | 1,2991 | 80,7 | 1,3000 | 81,5 | — | 95,4 |
| 20 | 1,2360 | 74,2 | 1,2662 | 74,5 | — | 90,0 |
| 30 | 1,2293 | 65,5 | 1,2327 | 67,9 | — | 82,2 |
| 40 | 1,1823 | 56,7 | 1,1848 | 58,0 | — | 74,9 |
| 50 | 1,1294 | 45,9 | 1,1305 | 47,1 | — | 63,4 |
| 60 | 1,0500 | 32,9 | 1,0582 | 33,9 | — | 49,4 |
| 70 | 0,9721 | 18,2 | 0,9746 | 13,8 | — | 31,4 |
| 80 | 0,8934 | 6,4 | 0,8953 | 6,6 | — | 13,3 |
| 90 | 0,8369 | 0,7 | 0,8376 | 0,9 | — | 2,3 |
| 97,4 | 0,8062 | 0,08 | 0,8082 | 0,36 | — | 0,5 |

Nach CASAMAJOR (N. 40, 1029) lösen 100 ccm Alkohol von 50, 75, 80, 82,4 84, 85, 92 Proc. je 49,9, 13,01, 6,83, 5,02, 3,80, 3,17, 0,572 g Zucker, nach LINDET (C. r. 110, 795; Z. 40, 405) 100 ccm Alkohol von 80, 85, 90 und 95 Proc. je 6,20, 2,33, 1,00 und 0,30 g Zucker.

Genaue Zahlen für die Löslichkeit des Zuckers in Wasser-Alkohol-Gemischen bei 14° C. gab SCHREFELD an (Z. 44, 971); bezeichnet *A* die Gewichtsprocente Alkohol, *Z* die Procente

Zucker, und *M* die in g ausgedrückte Zuckermenge, welche je 100 g des Wasser-Alkohol-Gemisches lösen; so hat man:

| *A* | *Z* | *M* | *A* | *Z* | *M* |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 66,20 | 195,8 | 50 | 38,55 | 62,7 |
| 5 | 64,25 | 179,7 | 55 | 32,80 | 48,8 |
| 10 | 62,20 | 164,6 | 60 | 26,70 | 36,4 |
| 15 | 60,40 | 152,5 | 65 | 19,50 | 24,2 |
| 20 | 58,55 | 141,2 | 70 | 12,25 | 13,9 |
| 25 | 56,20 | 128,3 | 75 | 7,20 | 7,7 |
| 30 | 54,05 | 117,8 | 80 | 4,05 | 4,2 |
| 35 | 51,25 | 105,3 | 85 | 2,10 | 2,1 |
| 40 | 47,75 | 91,3 | 90 | 0,95 | 0,09 |
| 45 | 43,50 | 76,6 | 95 | 0,15 | 0,01 |
| | | | 100 | 0,00 | 0,00 |

Entgegen seiner früheren Angabe erkannte auch SCHEIBLER (B. 24, 434) es für zweifellos, dass alle alkoholischen Lösungen weniger Zucker enthalten, als das in ihnen vorhandene Wasser für sich aufzunehmen im Stande wäre. BODLÄNDER (Z. Ph. 7, 308) vermuthet, dass der Alkohol nicht etwa einen besonderen chemischen oder physikalischen Einfluss auf den Zucker oder das Wasser ausübe, sondern allein durch Verdünnung des letzteren, also durch Ausbreitung des Lösungsmittels über einen grösseren Raum, wirke; für gleiche Volumina bei gleicher Temperatur gesättigter, verschiedenprocentiger, wässerig-alkoholischer Zuckerlösungen, ist das Verhältniss $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$, worin *W* die Wasser- und *S* die gelöste Zuckermenge bedeutet, annähernd constant, und variirt für die von SCHEIBLER untersuchten Lösungen nur zwischen 10,3 und 11,0.

Methylalkohol von 83,5 und 92,5 Proc. nimmt, nach CASAMAJOR (a. a. O.), sowie nach SCHEIBLER (B. 19, 2872), für je 100 ccm 3,43 und 0,44 g Rohrzucker auf; LOBRY DE BRUYN (Z. Ph. 10, 784) fand, dass 100 g reiner Methylalkohol bei 19° C. 1,18 g Zucker lösen. Nach LINDET (C. r. 110, 795) lösen 100 ccm reiner Methylalkohol 0,40 g Zucker; GUNNING und VAN EKENSTEIN (Bl. Belg. 4, 318; Chz. 15, R. 82) fanden für 100 ccm Methylalkohol von 100, 95, 90 und 80 Proc., bei 15° C., 0,30, 0,45, 1,60, und 33,80 g Zucker, und für 100 ccm käuflichen Holzgeist, bei 15° C., für 100, 90, und 80 Proc. Gehalt, 0,42, 2,25 und 5,20 g Zucker.

Glycerin von 24° Bé. löst nach WEILER (Z. 14, 282) bei 82° C. 33,5 Proc., bei 100° C. 49 Proc. Zucker; VOGEL (Bull. 10, 70) giebt an, dass 1 Thl. Zucker 2,5 Thle. Glycerin zur Auflösung

erfordern. Wasserfreies, d. h. geschmolzenes krystallisirtes Glycerin nimmt nach KARCZ (Ö. 23, 21) zwar Zuckersyrupe auf, löst aber festen krystallisirten Zucker gar nicht. Nach STROHMER und STIFT (Ö. 24, 41) sind jedoch die Beobachtungen von KARCZ ungenau, und 100 g wirklich wasserfreies Glycerin (was das krystallisirte Glycerin keineswegs immer ist!) vom spec. Gewichte 1,263 bei 17,5° lösen bei 20° C. 3,947 g Rohrzucker; es lösen ferner je 100 g Glycerin von 99,0, 97,33, 95,66, 95,0, 94,0, 92,0 Proc. (spec. Gewichte 1,25947, 1,25621, 1,25108, 1,24932, 1,24606, 1,24092) bei 20° C., binnen vier Tagen, je 2,992, 4,228, 5,322, 5,619, 6,236, 7,639 g Rohrzucker. Der Zucker geht hierbei anfangs nur langsam in Lösung, wird aber, einmal gelöst, sehr fest gehalten, so dass z. B. beim Abkühlen stark übersättigte Lösungen entstehen.

In heisser absoluter Essigsäure löst sich, nach SCHIFF (A. 244, 19), Rohrzucker leicht auf, fällt aber beim Erkalten grösstentheils unverändert wieder aus; Essigsäure von bloss 97 bis 98 Proc. nimmt aber auch in der Kälte schon viel Zucker auf und es entstehen dicke zähflüssige Syrupe, die beim Erwärmen Acetylderivate des Zuckers liefern.

Zähigkeit (Transpiration). Bezeichnet man die Durchflusszeit eines Volumens Wasser durch eine gegebene Capillarröhre bei $t^0$ mit 1, so hat man für die Normal-Zuckerlösung (mit 1 Gramm-Molecül im Liter) als specifische Zähigkeit $Z_t$, nach BURKHARD (Z. 24, 199):

| $t$ | $Z_t$ | $t$ | $Z_t$ |
|---|---|---|---|
| 16 | 2,7614 | 23 | 1,9212 |
| 17 | 2,6021 | 24 | 1,8352 |
| 18 | 2,4603 | 25 | 1,7595 |
| 19 | 2,3328 | 26 | 1,6887 |
| 20 | 2,2147 | 27 | 1,6346 |
| 21 | 2,1095 | 28 | 1,5651 |
| 22 | 2,0218 | | |

Bei wechselnder Concentration gilt nach ARRHENIUS (Z. Ph. 1, 285) die Bezeichnung $z = A^x$, worin $A$ eine Constante, und $x$ die Concentration, in Bruchtheilen von jener der Normallösung ausgedrückt, bedeutet; setzt man, bei $t = 0^0$ bezw. 25°, für Wasser $z = 1$, so beträgt für Zuckerlösung $A$ bei 0° 1,068, und bei 25° 1,046. Die relative innere Reibung ist also grösser wie die des reinen Wassers, doch zeigen die einzelnen Werthe keine einfachen Beziehungen.

Auf die specifische Zähigkeit des Wassers bei 20° als Einheit bezogen, fand BURKHARD (a. a. O.) folgende Werthe für $Z_{20}$:

| Proc. Zucker | $Z_{20}$ | Proc. Zucker | $Z_{20}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 1,0245 | 10 | 1,3312 |
| 2 | 1,0521 | 15 | 1,5644 |
| 3 | 1,0797 | 20 | 1,8895 |
| 4 | 1,1104 | 25 | 2,3497 |
| 5 | 1,1478 | 30 | 3,0674 |

Wie auch aus diesen Zahlen hervorgeht, steht die Transpirationszeit mit dem Procentgehalte der Lösung in keinem stetigen Zusammenhange. Während z. B. reines Wasser bei 20° eine Transpirationsdauer von 163 Secunden ergab, ist diese bei einer 5procentigen Zuckerlösung nur um 24 Secunden länger, beträgt aber bei einer 21procentigen schon das Doppelte, bei einer 30procentigen sogar das Dreifache. Schon geringe Zusätze von Salzen sind von bedeutendem Einflusse; alle Natriumsalze verlängern die Dauer; alle Kaliumsalze (ausser salpetersaurem Kalium und Chlorkalium), und zwar besonders die organischen (ausser oxalsaurem Kalium) haben dieselbe Wirkung, aber stets etwas schwächer, als die entsprechenden Natriumverbindungen. Invertzucker und Asparagin ergaben nur geringe Unterschiede; Zuckerkalk und Eiweiss bewirkten, bei 5procentigem Zusatze, eine Erhöhung auf das Doppelte, Gummi aber auf das Fünffache der oben erwähnten Zahl.

Mit steigender Temperatur nimmt die specifische Zähigkeit sehr rasch ab, und zwar ist hierbei $\pm$ 1° C. schon von grossem Einflusse. Dieser zeigt sich daher auch bei allen Erscheinungen, die von der specifischen Zähigkeit in irgend welcher Abhängigkeit stehen; so z. B. fand BRENDEL (Z. 43, 1088), dass durch ein gegebenes Filtrirpapier binnen einer Minute folgende Mengen 60procentiger Zuckerlösung flossen:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ° C.: | 2,3 | 8,0 | 21,0 | 30,0 | 40,0 | 47,0 | 60,0 |
| g Lösung: | 3,1 | 9,7 | 22,0 | 37,3 | 66,8 | 91,2 | 146,8, |

es wuchs also die Filtrationsfähigkeit erheblich mit steigender Temperatur, und zwar namentlich innerhalb der Grenzen $t = 0 - 30°$.

**Diffusion.** Da ein Einfluss der Schwere auf das Herabsinken in einer Lösung befindlicher Zuckermolecüle nicht nachweisbar, und eine auf diese Ursache zurückzuführende Concentrationsänderung selbst bei sehr hohen Schichten (constante Temperatur vorausgesetzt) nicht bemerkbar ist (GOUY und CHA-

PERON, A. ch. VI, 12, 384), so steht der Beobachtung der freien, d. h. ohne Scheidewand erfolgenden Diffusion wässeriger Zuckerlösungen gegen reines Wasser, keine Schwierigkeit entgegen. Aus den Versuchen GRAHAM's (A. 121, 1), die durch Ueberschichten 10procentiger Lösungen mit Wasser angestellt waren, berechnete STEFAN (W. 79, 161) die nachstehenden Diffusionscoëfficienten $k_t$, welche jene Anzahl g Substanz angeben, die bei stationärem Zustande und bei $t^0$ C. in einem Tage durch 1 qcm fliessen, wenn sich die Concentration in der nämlichen Richtung auf 1 cm um die Einheit ändert, und wenn an der betrachteten Stelle 1 g Substanz auf $n$ g Wasser kommt:

| Tage | $t$ | $k_t$ |
|---|---|---|
| 1 | 10,8 | 0,544 |
| 2 | 10,0 | 0,456 |
| 6 | 9,0 | 0,319 |
| 7 | 9,0 | 0,372 |
| 8 | 9,0 | 0,363 |
| 14 | 10,0 | 0,325 |

Zum Vergleiche seien beispielsweise angeführt:

| | Tage | $t$ | $k_t$ |
|---|---|---|---|
| Kochsalz . . . . . . . . . | 4 | 9,5 | 0,993 |
| „ . . . . . . . . . | 5 | 11,8 | 1,002 |
| „ . . . . . . . . . | 7 | 9,0 | 0,918 |
| „ . . . . . . . . . | 14 | 10,0 | 0,941 |
| „ . . . . . . . . . | 14 | 10,0 | 0,896 |
| „ . . . . . . . . . | 7 | 5,0 | 0,765 |
| „ . . . . . . . . . | 7 | 12,5 | 0,961 |
| „ . . . . . . . . . | 7 | 10,4 | 1,173 |
| „ . . . . . . . . . | 7 | 10,5 | 1,097 |
| Chlorkalium . . . . . . . | 7 | 12,5 | 1,410 |
| Natriumsulfat . . . . . . | 7 | 10,4 | 0,497 |
| „ . . . . . . | 14 | 10,5 | 0,480 |
| Salzsäure . . . . . . . . | 3 | 5,0 | 1,742 |
| Caramel . . . . . . . . . | — | 10,0 | 0,047 |
| Albumin . . . . . . . . . | — | 13,0 | 0,063 |
| Gerbsäure . . . . . . . . | — | 10,0 | 0,101 |
| Gummi . . . . . . . . . . | — | 10,0 | 0,130 |

Als mittleren Diffusionscoëfficienten für verdünnte Zuckerlösungen kann man nach HOPPE-SEYLER $k = 0{,}42$ annehmen, nach RIECKE (Z. Ph. 6, 567) $k = 0{,}32$, wobei sich die mittlere Weglänge der Molecüle zu $l = 0{,}077 \times 10^{-8}$ cm ergiebt. Die Abhängigkeit der Coëfficienten von der Concentration ist nach SCHEFFER (Z. Ph. 2, 390) durch keinen einfachen Ausdruck darstellbar, und muss zunächst mittelst stark verdünnter Lösungen erforscht werden.

weil in concentrirteren die Anwesenheit von Moleculargruppen anzunehmen ist, welche die Erscheinungen sehr verwickelt macht. Auf Grund der Coëfficienten $k$ lassen sich, nach NERNST (Z. Ph. 2, 616), die Kräfte $K$ berechnen, welche auf eine in Lösung befindliche Gramm-Molekel eines Stoffes wirken müssen, damit sich diese mit der Geschwindigkeit von 1 cm in einer Secunde bewege:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Zucker . . . . | $t = 10$ | $k = 0{,}312$ | $K \times 10^9 = 6{,}7$ |
| Caramel . . . | 10 | 0,047 | 44,0 |
| Albumin . . . | 13 | 0,063 | 33,0 |
| Gerbsäure . . | 10 | 0,101 | 20,0 |
| Gummi . . . . | 10 | 0,130 | 16,0 |

Da die letzte Spalte Kilogrammgewichte bedeutet, so sieht man, dass die Reibungswiderstände, die offenbar mit steigendem Moleculargewichte zunehmen, ganz ausserordentlich gross sind. — Inwieweit die Vermuthung PICKERING's (P. M. V, 35, 127) begründet ist, dass das Product aus dem Moleculargewichte und dem Quadrate der Diffusionsgeschwindigkeit für viele Stoffe annähernd constant sei, lässt sich zur Zeit noch nicht übersehen.

GRAHAM's Messungen zufolge kann man, bei constanter Temperatur und unter sonst gleichen Umständen, die Diffusionsgeschwindigkeiten annähernd setzen: für Zucker, Magnesiumsulfat, und Zinksulfat = 1, für Chlorbaryum, Chlorcalcium, Natriumsulfat, und Natriumoxalat = 1,75, für Kaliumsulfat und Kaliumoxalat = 2, für Chlornatrium und Natriumnitrat = 2,33, und für Chlorkalium, Kaliumnitrat, Chlorammonium, und Ammoniumnitrat = 3. Für die Zeiten, die nöthig sind, um die über der Lösung lagernde Wasserschichte auf gleiche Concentration zu bringen, ergeben sich als relative Werthe: für Salzsäure 1, für Chlornatrium 2,33, für Zucker 7,0, für Magnesiumsulfat 7,0, für Caramel 48,0, und für Albumin 49,0.

Lässt man Zuckerlösungen gegen Alkohol-haltiges Wasser diffundiren, so wird die Diffusionsgeschwindigkeit erheblich herabgesetzt; die Diffusionsconstante zeigt sich dabei von der Concentration abhängig, ohne dass sich jedoch eine genaue Formel hierfür aufstellen liesse (ARRHENIUS, Z. Ph. 10, 51). Auch für die Diffusion von zuckerhaltigem Wasser gegen Salzlösungen gilt das Nämliche.

Osmose. Die Erscheinung der Diffusion lässt sich durch die Annahme erklären, dass die Molecüle einer aufgelösten Substanz auf eine angrenzende Menge des reinen Lösungsmittels

einen, vielleicht durch ihre kinetische Energie bedingten Druck ausüben, vermöge dessen sie, auch der Richtung der Schwere entgegen, in das Lösungsmittel hineingetrieben werden, und zwar so rasch, als dies die ganz ungeheuren, oben erwähnten Reibungswiderstände gestatten. Wo sich dieser als „osmotisch“ bezeichnete Druck frei bethätigen kann, bewirkt er demnach Diffusion; findet er jedoch ein Hemmniss, z. B. in Gestalt einer sogen. „halbdurchlässigen Wand“, d. h. einer solchen, die nur dem Lösungsmittel, nicht aber dem gelösten Körper den Durchtritt gestattet, so gelangt er als hydrostatisch messbarer Druck zur Wahrnehmung. Derartige halbdurchlässige Wände bietet die Natur in den, das Protoplasma organischer Zellen umkleidenden Häutchen dar, sie können aber auch künstlich mittelst verschiedener amorpher Stoffe dargestellt werden, unter denen das Ferrocyanzink und das Ferrocyankupfer ganz besonders geeignet sind. Bringt man nach PFEFFER („Osmotische Untersuchungen“. Leipzig 1877) eine mit einer solchen Membran verschlossene und mit Zuckerlösung gefüllte Zelle in ein Gefäss mit reinem Wasser, so tritt eine gewisse Menge Wasser in dieselbe ein, und der Druck im Inneren der Zelle steigt allmählich bis zu einem Maximum, bei welchem er dem osmotischen Drucke das Gleichgewicht hält. Setzt man das Innere der Zelle mit einem Manometer in Verbindung, so lassen sich die Werthe des Maximums durch die Druckhöhen des Quecksilbers direct messen, und es zeigt sich, dass dieselben von der Temperatur und von der Concentration der Zuckerlösung abhängig sind. Bei constanter Temperatur, $t = 13$ bis $16^0$, fand PFEFFER den Druck $p$ (in cm Quecksilber) der Concentration $c$ direct proportional:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c =$ | 1 | 2 | 2,74 | 4 | 6 |
| $p =$ | 53,5 | 101,6 | 151,8 | 208,2 | 307,5 |
| $\frac{p}{c} =$ | 53,5 | 50,8 | 55,4 | 52,1 | 51,3 |

Die Druckhöhen sind unerwartet gross, denn, wie man sieht, entspricht für die einprocentige Lösung $p = 53{,}5$ cm Quecksilber, also fast $^1/_{15}$ Atmosphäre, und für die sechsprocentige $p = 307{,}5$ cm, also fast $^2/_5$ Atmosphäre. Bei constanter Concentration $c$ ist der Druck, bezw. die Druckhöhe $p$, der Temperatur $t$ direct proportional; für $c = 1$ fand PFEFFER z. B.:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t =$ | 6,8 | 13,2 | 13,8 | 14,2 | 22 |
| $p =$ | 50,5 | 52,1 | 52,2 | 53,1 | 54,8 cm. |

Diese Messungen sind für die gesammte theoretische Chemie von weittragender Bedeutung geworden, indem an der Hand derselben VAN'T HOFF (Z. Ph. 1, 481; B. 27, 1) sein so überaus wichtiges Grundgesetz von der Analogie des gelösten und gasförmigen Zustandes zu entwickeln vermochte. In der That geht aus obigen Zahlen hervor, dass das den osmotischen Druck regelnde Gesetz identisch mit dem BOYLE'schen Gesetze für die Gase ist, bei welchen der Druck ebenfalls der Dichte (Concentration) und Temperatur proportional ansteigt; auch ist, wie bei den Gasen, der osmotische Druck bei gegebener Concentration der absoluten Temperatur, dem Ausdrucke $p_t = p^0 (1 + 0{,}000367\, t)$ gemäss, proportional:

Aus $p = 54{,}4$ für $t = 32^0$ berechnet: $p = 51{,}2$ für $t = 14{,}15^0$;
gefunden: $p = 51{,}0$.

Aus $p = 56{,}7$ für $t = 36^0$ berechnet: $p = 52{,}9$ für $t = 15{,}5^0$;
gefunden: $p = 52{,}05$.

Mit diesen Ergebnissen stimmen auch die, von DONDERS und HAMBURGER (Z. Ph. 1, 481), sowie von DE VRIES (C. r. 92, 1083), Z. Ph. 2, 415 und 3, 103), mittelst der sogen. plasmolytischen Methode an lebenden Pflanzenzellen vorgenommenen Versuche überein, aus welchen hervorgeht, dass Lösungen von Zucker, Kochsalz, Salpeter, u. s. f., die bei 0⁰ gleichen osmotischen Druck besitzen, oder „isotonisch“ sind, dies z. B. auch bei 34⁰ bleiben.

Der osmotische Druck lässt sich also durch die nämliche Gleichung darstellen, welche für den Druck der Gase gilt, bei welchen bekanntlich $p.v = R.T$ (worin $T$, die absolute Temperatur, $= 273^0$), und die von der Natur des Gases unabhängige Constante $R = 84700$ ist, soferne man eine Gasmenge betrachtet, deren Gewicht (in g) dem Moleculargewichte gleich kommt. Für einprocentige Zuckerlösung bei 0⁰ ist, nach PFEFFER, der Druck $= 49{,}3$ cm Quecksilber, demnach $p = 49{,}3 \times 13{,}59 = 671$ g auf den qcm; das Moleculargewicht ist 342, demnach beträgt für die einprocentige Lösung $v = 34200$ ccm. Hieraus ergiebt sich $R = \frac{p.v}{T} = \frac{671 \times 34200}{273} = 84200$ und diese Zahl stimmt innerhalb der Versuchsfehlergrenze mit der Gasconstante überein; der osmotische Druck einer Zuckerlösung hat somit denselben Werth, wie der Druck, welchen der Zucker ausüben würde, wenn er sich (bei gleicher Temperatur) gasförmig in dem nämlichen Raume befände, den die Lösung einnimmt, oder wie die

Spannkraft eines Gases, das ebenso viele Molecüle enthielte, als Zuckermolecüle im gleichen Volum der Lösung vorhanden sind. Auf die zahlreichen und bedeutungsvollen, durch VAN'T HOFF gezogenen Consequenzen dieses Satzes, auf die Beweise seiner Gültigkeit bei allen Temperaturen und Concentrationen und für alle Substanzen, ferner auf den Zusammenhang, der zwischen dem osmotischen Drucke und der molecularen Siedepunkts-Erhöhung, Dampfdruck- und Gefrierpunkts-Erniedrigung, Verdünnungswärme, u. s. f., sowie zwischen der Isotonie verdünnter Lösungen und ihrem gleichen Gehalte an Molecülen gelöster Substanz besteht, kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden; es sei diesbezüglich u. A. auf eine Abhandlung VAN LAAR's verwiesen (Z. Ph. 15, 495), aus der sich auch des Näheren ergiebt, dass und wie die Grössen der oben angeführten, von PFEFFER gemessenen osmotischen Druckhöhen, auf Grund theoretischer Betrachtungen auch wieder im Voraus berechnet werden können, z. B. aus den Siedepunkts-Erhöhungen. In allgemeinster Form spricht VAN'T HOFF seinen Lehrsatz mit den Worten aus (B. 27, 15): „Wenn sich eine verdünnte Materie in einer Umgebung befindet, worin sie sich durch Diffusion auszubreiten sucht, so ist (bei constanter Temperatur) der Druck, der sie hieran verhindert, allein von der Zahl der Molecüle abhängig, nicht aber von deren Natur und vom Medium.“ OSTWALD sowie VAN'T HOFF (Z. Ph. 9, 478) heben insbesondere noch hervor, dass der osmotische Druck auch von der Beschaffenheit der halbdurchlässigen Wand völlig unabhängig ist; die Differenzen, welche PFEFFER, unter sonst gleichen Umständen, bei Anwendung von Membranen verschiedener Natur beobachtete (die Steighöhe für $t = 13$ bis $15^{\circ}$ betrug z. B. 52,0 cm für eine Ferrocyankalium-, 37 bis 40 cm für eine Berlinerblau-, 36 cm für eine Calciumphosphat-Membran), sind auf die Schwierigkeiten der Versuchsanstellung, und namentlich auf kaum zu vermeidende geringe Durchlässigkeit der Membranen für Zucker zurückzuführen. Mit Rücksicht auf diesen Punkt sind die Bestätigungen der VAN'T HOFF'schen Theorie durch die oben erwähnten Versuche von DONDERS, HAMBURGER und DE VRIES, sowie durch die, mittelst der optischen sogen. Schlieren-Methode angestellten Beobachtungen TAMMANN's (P. II. 34, 299; Z. Ph. 2, 512), von besonderem Werthe.

Wie bei den Gasen, so stellt übrigens auch bei den Lösungen die Gleichung $p.v =$ Const. nur einen Grenzfall dar; für Zuckerlösungen hat man nach NOYES (Z. Ph. 5, 53) genauer: $p\ (v - d)$

$= \text{Const.}$, wobei $d = (1 - a_1) \cdot \frac{b - B.c}{1 - c}$ ist; hierbei bedeutet $p$ den osmotischen Druck, $v$ das Volum der ein Gramm-Moleculargewicht enthaltenden Lösung, $a_1$ eine Constante, $b$ das Volum der Molecüle in einem Gramm-Moleculargewichte der gelösten Substanz, $B$ das Volum eines Gramm-Moleculargewichtes der Substanz, und $c$ das Volum der Molecüle in einem Liter des Lösungsmittels. Man findet z. B.

| $p$ | $v$ | $p.v$ | $p\ (v-d)$ | $V$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,337 | 6,075 | 2,047 | 1,954 | 0,997 |
| 0,670 | 3,166 | 2,121 | 1,936 | 0,988 |
| 1,113 | 2,026 | 2,254 | 1,947 | 0,993 |
| 2,057 | 1,237 | 2,545 | 1,977 | 1,009 |
| 2,740 | 0,9895 | 2,711 | 1,955 | 0,997, |

wobei $d = +0{,}276$ aus den Versuchen von ARRHENIUS (Z. Ph. 2, 495) berechnet ist, und unter $V$ die Verhältnisse der Einzelwerthe von $p\ (v - d)$ zum Mittelwerthe, $p\ (v - d) = 1{,}960$, verzeichnet stehen.

Da Zucker den elektrischen Strom nicht leitet, so ist bei ihm das Verhältniss zwischen dem thatsächlich vorhandenen osmotischen Drucke, und jenem, den er beim ausschliesslichen Vorhandensein inactiver (nicht dissociirter) Molecüle ausüben würde, folglich auch der dieses Verhältniss bezeichnende Coëfficient $i$ VAN'T HOFF's, $= 1$ (ARRHENIUS, Z. Ph. 1, 634; 2, 491). Auf eine merkwürdige Beziehung, die diesen Coëfficienten betrifft, hat NATANSON aufmerksam gemacht (Z. Ph. 10, 748); bezeichnet man nämlich mit $h$ die Concentration einer Lösung, mit $p$ den auf ihr lastenden Druck, mit $t$ die Temperatur, mit $w$ den osmotischen Druck, mit $W$ das specifische Volum des Lösungsmittels, mit $R$ die Constante der Gasgleichung, mit $\mu$ und $\mu'$ die Moleculargewichte, und mit $n$ und $n'$ die Molecülzahlen von Lösungsmittel und gelöstem Körper, so gilt die Gleichung $f(h_1 p_1 t) = w.W$. Die Functionen $f$ und $w$ hängen beide in der nämlichen Weise von $h$ ab, und sind bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur proportional, und ebenso sind $f$ und $h$ annähernd direct proportional; bei constanter Temperatur und steigender Concentration nimmt $\frac{f}{h}$ erst rasch, dann immer langsamer ab, erreicht ein Minimum, welches der Gleichung $\frac{\mu.h}{\mu'} = \frac{n'}{n}$ entspricht und für wässerige Zuckerlösung von 0° bei $\frac{n'}{n} = 0{,}005$ liegt, und

wächst hierauf wieder, etwa einem Linearausdrucke $a + b.h$ entsprechend; es verhält sich demnach $\frac{f}{h}$ genau wie bei den Gasen $p.v$, d. i. das Product aus Druck und specifischem Volum. Eine theoretische Betrachtung, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, ergiebt ferner, dass $i = \frac{\frac{f}{h}}{\frac{R.t}{M'}}$ sein muss; setzt man nun in diese Gleichung die, z. Thl. erst weiter unten zu erörternden Werthe ein, welche NATANSON aus PFEFFER's osmotischen Versuchen bei 14° ableitete (Z. Ph. 10, 762), ARRHENIUS (Z. Ph. 2, 495) und RAOULT (Z. Ph. 9, 346) aus ihren Versuchen über Gefrierpunkts-Erniedrigung bei 0°, BECKMANN (Z. Ph. 6, 549) aus seinen Versuchen über Siedepunkts-Erhöhung bei 100°, und DIETERICI (P. II, 42, 536) aus seinem Versuche über Dampfdruck-Verminderung bei 0°, so ergiebt sich in der That, fast genau übereinstimmend, für alle diese Fälle $i = 1$, wie es das Gesetz VAN'T HOFF's erfordert.

Ueber den osmotischen Druck von Lösungen, die neben Zucker auch andere Substanzen enthalten, ist noch wenig bekannt; der Druck von Mischungen aus Kupfersulfat und Zucker, sowie aus Methylalkohol oder Glycerin und Zucker, wurde grösser befunden, als die Summe der Einzeldrucke dieser Componenten, was sich indessen auf Grund gewisser einfacher Annahmen aus der Theorie ableiten und vorausberechnen lässt (TAMMANN, Z. Ph. 9, 108; ABEGG, Z. Ph. 11, 258 und 15, 256). Nach KÖPPE (Z. Ph. 16, 275 und 281) wird beim Vermischen mehrerer (auch isosmotischer) Lösungen der osmotische Druck in der Regel grösser, indem man die Lösung jeder Substanz als durch die der anderen verdünnt ansehen kann, wonach die Erhöhung des Dissociationszustandes, und des durch ihn beeinflussten osmotischen Druckes leicht erklärlich erscheint. Bei der Berechnung des osmotischen Druckes einer Lösung verschiedener Substanzen sind daher die Partialdrucke der einzelnen zu Grunde zu legen; andererseits lassen sich die Dissociations-Coëfficienten einzelner Substanzen durch Vergleich verschieden concentrirter Zuckerlösungen mit entsprechenden isosmotischen Salzlösungen bestimmen.

Betreffs der Grösse der Wasserbewegung, die mit den Aeusserungen des osmotischen Druckes verbunden ist, stellte TAMMANN

(P. II, 34, 299) auf Grund der PFEFFER'schen Versuche einige Berechnungen an: Ist $e$ die in der Zeiteinheit eintretende Wassermenge, $c$ die Concentration, und $s$ das specifische Gewicht, so hat man bei constanter Temperatur:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $e$ = | 1 | 2 | 6 | 10 | 16 | 20 | 32 |
| $c$ = | 1,00 | 1,95 | 5,77 | 11,60 | 20,00 | 25,50 | 48,40 |
| $\frac{c}{e}$ = | 1 | 0,98 | 6,96 | 1,16 | 1,25 | 1,27 | 1,54 |
| $\frac{e}{c.s}$ = | 1,00 | 0,97 | 0,94 | 1,11 | 1,17 | 1,17 | 1,35 |

Mit steigender Temperatur erhöht sich auch die Wasserbewegung, z. B. für $c = 5$ und $t = 7{,}1^0$ bis $32{,}5^0$, von 5,9 bis 13,3; sie ändert sich also weit rascher mit der Temperatur, als die Druckhöhe.

Dialyse. Die Dialyse steht zwischen Diffusion und Osmose in der Mitte, indem der osmotische Druck sich zwar nicht völlig frei bethätigen kann, aber auch nicht dem vollkommenen Widerstande der sogen. halbdurchlässigen Wand begegnet, sondern nur jenem einer mehr oder minder leicht durchdringlichen, also Stoffbewegung und Diffusionsvorgang nur mehr oder minder verzögernden und erschwerenden Membran.

Nach LEPLAY (Bl. Ass. 5, 580; 6, 489 und 521) hängen Grösse und Geschwindigkeit der Dialyse von der Temperatur und Concentration der Lösung, von der Natur der Membran, und von der Höhe der über dieser stehenden Flüssigkeitsschicht ab, und wachsen im Allgemeinen mit zunehmender Temperatur und Concentration, und mit abnehmender Schichthöhe. Zuckerlösungen gegebener Concentration dialysiren z. B. gegen reines Wasser im Allgemeinen bei 80° C. etwa viermal rascher als bei 20° C., wobei jedoch die Geschwindigkeit nicht während des ganzen Verlaufes der Erscheinung constant bleibt, sondern proportional der steigenden Verdünnung der Zuckerlösung sinkt; der Zuckergehalt des umgebenden Wassers zeigt sich bei 80° C. anfänglich etwa doppelt so gross als bei 20° C., und gleicht sich mit jenem der Lösung, ziemlich proportional ihrer abnehmenden Concentration, allmählich aus. Für die Bewegungsgrössen der Aus- und Einströmung, oder Exosmose und Endosmose, vermochte LEPLAY keine bestimmten Beziehungen aufzufinden, und aus Untersuchungen von ZOTT (P. II, 27, 229) geht hervor, dass solche überhaupt nicht bestehen: auch sehr wenig dialysirbare Stoffe, GRAHAM's sogen. Colloïde, vermögen bei genügend langer Zeit-

dauer eine beträchtliche Endosmose zu bewirken, während dieselbe umgekehrt auch bei leicht und rasch dialysirbaren Substanzen relativ gering ausfallen kann.

Körper, deren Diffusions-Coëfficienten hohe sind, verhalten sich dem entsprechend auch bei der Dialyse. So z. B. dialysirten nach GRAHAM (A. 121, 1), unter sonst gleichen Verhältnissen, durch eine gegebene Membran; in der Zeiteinheit: 69 Thle. Kaliumsulfat, 58 Thle. Chlornatrium, 27 Thle. Magnesiumsulfat, 26 Thle. Zucker, 13 Thle. Gummi, 3 Thle. Albumin; bei einem anderen Versuche ergaben sich die Zeiten, welche verschiedene Stoffe zu einer dialytischen Wanderung gleichen Grades gebrauchten, für Salzsäure = 1, für Chlornatrium = 2,33, für Zucker = 7, für Magnesiumsulfat = 7, für Caramel = 48, und für Albumin = 49. Von 5 g nachstehender Zuckerarten dialysirten nach MUSCULUS und MEYER (H. 5, 122), unter sonst gleichen Umständen, binnen 24 Stunden: 3,89 g Traubenzucker, 3,75 g d-Galaktose, 3,50 g d-Fruktose, 3,19 g Rohrzucker, 3,07 g Milchzucker, und 2,49 g Maltose, dagegen z. B. nur 0,32 und 0,04 g zweier Dextrinsorten.

Während bei der Osmose die Beschaffenheit der trennenden Wand keine Rolle spielt, ist bei der Dialyse die Qualität des Diaphragmas von grosser Bedeutung, und die gefundenen Zahlen haben stets nur bei Benutzung der nämlichen Membran Gültigkeit. Nach ZOTT (a. a. O.) beträgt z. B., bei sonst gleichen Verhältnissen, die relative Permeabilität für Zucker, Chlornatrium, Chlorkalium und Gerbsäure, bei

| | | | |
|---|---|---|---|
| Goldschlägerhäutchen | 1 | 1,5 mm Thon β | 0,006 |
| Schweinsblase | 0,77 | 4 „ Fichtenholz | 0,0025 |
| Pergamentpapier | 0,50 | 12 „ Sandstein | 0,001 |
| 2 mm Leder | 0,025 | 12 „ Kohle | 0,0007 |
| 2 „ Papiermaché | 0,02 | 4 „ Ahornholz | 0,0006 |
| 0,75 „ Asbest | 0,012 | 6 „ Marmor | 0,00015 |
| 3 „ Kork | 0,009 | Kautschukhäutchen | 0,0001 |
| 1,25 „ Thon α | 0,013 | | |

Das bei dialytischen Versuchen zumeist benutzte Material ist Pergamentpapier. GRAHAM stellte z. B. fest, dass durch dieses, unter sonst gleichen Verhältnissen, in der Zeiteinheit wanderten: 1 Thl. Gummi, 1,2 Thle. Caramel, 7,5 Thle. Gerbsäure, 52 Thle. Rohrzucker, 67 Thle. Traubenzucker, 87 Thle. Mannit, 150 Thle. Alkohol, und 250 Thle. Chlornatrium. NÄGELI erhielt bei der Dialyse von 100 ccm 10,5 procentiger Zuckerlösung, gegen 400 ccm Wasser, durch Pergamentpapier, nachstehende Resultate:

| Fläche in qcm | Zeit in Stunden | Temperatur | Es dialysirten Gramme | In einer Stunde durch 1 qcm dialysirten Gramme |
|---|---|---|---|---|
| 46,5 | 16 | 16 | 4,1 | 0,00551 |
| 46,5 | 17 | 34 | 5,4 | 0,00720 |
| 44,1 | 16 | 16 | 3,8 | 0,00538 |
| 44,1 | 17 | 34 | 5,3 | 0,00670 |

Der Einfluss der Temperatur erhellt aus folgenden Versuchen, die unter sonst gleichen Verhältnissen angestellt sind.

100 ccm 10 proc. Lösung gegen 700 ccm Wasser; bei 16°, in 16 Stunden: 3,72 g; in der Stunde 0,2325 g;

100 ccm 10 proc. Lösung gegen 700 ccm Wasser; bei 80°, in 4 Stunden: 5,28 g; in der Stunde 1,3200 g.

Concentrirte alkoholische Lösungen dialysiren nach PELLET (Chz. 12, 709) bis 70 Male langsamer als wässerige von gleicher Concentration und Temperatur; über die Dialyse verdünnter wässeriger Lösungen ($c = 10$), gegen 8,2 procentigen Alkohol stellte NÄGELI einige Versuche an, aus denen sich aber eine der PELLET'schen analoge Folgerung nicht ziehen lässt:

| | | |
|---|---|---|
| Cubikcentimeter Zuckerlösung . . . . . | 700 | 700 |
| „ Alkohollösung . . . . | 147 | 159 |
| Quadratcentimeter Membran . . . . . | 14,506 | 15,197 |
| Stunden . . . . . . . . . . . . . . | 15 | 15 |
| Temperatur . . . . . . . . . . . . | 28° | 16° |
| Gramme Zucker eingetreten . . . . . | 3,52 | 3,17 |
| „ Alkohol ausgetreten . . . . . | 5,921 | 7,441 |
| für 1 Stunde und 1 Quadratcentimeter eingetreten Gramme Zucker . . . . | 0,0162 | 0,0139 |
| für 1 Stunde und 1 Quadratcentimeter ausgetreten Gramme Alkohol . . . | 0,0271 | 0,0326. |

Ueber die Frage, in welcher Weise das dialytische Verhalten von Zuckerlösungen gegen Pergamentpapier durch die Gegenwart anderer Stoffe beeinflusst wird, liegen abschliessende Untersuchungen noch nicht vor. Nach LEPLAY ist für Lösungen, die viele Salze und organische Substanzen enthalten, z. B. die Melassen, die Geschwindigkeit der Dialyse stets grösser als für gleich concentrirte reine Zuckerlösungen (S. ind. 25, 651); dagegen fand REGÉCZY (B. 18, R. 81), dass die Dialyse des Zuckers bei Anwesenheit von anderen, leichter dialysirenden Körpern, z. B.

von Kochsalz, stets verlangsamt und vermindert werde. HERZFELD (Z. 39, 321) liess je 200 ccm einer Lösung von Zucker und anderen Stoffen gegen 500 ccm Wasser durch eine 176 qcm grosse Pergamentfläche derart dialysiren, dass binnen zwei Stunden stets 200 ccm abflossen, und gewann hierbei folgende Resultate, (unter *A* stehen Gewichtsprocente und Namen der gelösten Substanzen, unter *t* die Temperaturen, unter *B* die Mengen dialysirter Lösung in g, und unter *C* die durch 1 qcm Pergamentpapier dialysirten Substanzmengen in g):

| *A* | *t* | *B* | *C* |
|---|---|---|---|
| 10 Proc. Rohrzucker | 20 | 0,886 | 0,00503 |
| 10 „ „ | 30 | 0,956 | 0,00543 |
| 10 „ „ | 40 | 1,193 | 0,00678 |
| 10 „ „ | 50 | 1,719 | 0,00977 |
| 10 „ „ | 60 | 2,292 | 0,01302 |
| 10 „ „ | 70 | 2,675 | 0,01530 |
| 10 „ „ | 80 | 3,272 | 0,01859 |
| 10 „ Kaliumsulfat | 20 | 2,907 | 0,01652 |
| 10 „ „ | 60 | 5,818 | 0,03306 |
| 10 „ Kaliumnitrat | 20 | 5,599 | 0,03181 |
| 10 „ „ | 60 | 10,923 | 0,06206 |
| 10 „ Chlorkalium | 20 | 5,685 | 0,03231 |
| 10 „ „ | 60 | 11,213 | 0,01377 |
| 5 „ Asparagin | 20 | 0,784 | 0,00455 |
| 10 „ „ | 60 | 3,531 | 0,02006 |
| 10 „ Zucker + 1 Proc. Kaliumsulfat | 20 | 0,764 + 0,220 | 0,00434 + 0,00125 |
| 10 „ „ + 1 „ „ | 60 | 2,060 + 0,607 | 0,01170 + 0,00345 |
| 10 „ „ + 1 „ Kaliumnitrat | 20 | 0,716 + 0,471 | 0,00407 + 0,0026[illegible] |
| 10 „ „ + 1 „ „ | 60 | 1,934 + 0,817 | 0,01099 + 0,00464 |
| 10 „ „ + 1 „ Chlorkalium | 20 | 0,671 + 0,384 | 0,00381 + 0,00275 |
| 10 „ „ + 1 „ „ | 60 | 1,927 + 0,888 | 0,01093 + 0,00504 |
| 10 „ „ + 1 „ Asparagin | 20 | 0,803 + 0,165 | 0,00456 + 0,00094 |
| 10 „ „ + 1 „ „ | 60 | 2,149 + 0,322 | 0,01221 + 0,00183 |

Das dialytische Verhalten der Einzelstoffe und ihrer Mischungen ändert sich also mit der Temperatur erheblich, jedoch nicht stets in der nämlichen Richtung, und auch nicht einfachen Verhältnissen gemäss. Zu derselben Schlussfolgerung gelangte auch MAUMENÉ, und beobachtete namentlich eine weitgehende Beeinflussung einzelner schwer dialysirender Substanzen durch beigemischte leicht dialysirende; dies bestätigt ein Versuch LEPLAY's (Bl. Ass. 6, 297), wonach, bei der Dialyse von Gummi, dieser gar nicht in das umgebende Wasser überging, und das Wasser nur langsam in die Gummilösung eintrat, während aus einer mit Zucker versetzten Gummilösung sofort beide Substanzen exos-

mosirten, und der endosmotische Strom bedeutend vermehrt und beschleunigt wurde.

Die Dialyse von Zuckerlösungen durch Gallerten von Leim, Agar, Stärke, gelatinöser Kieselsäure, u. s. f., erfolgt nach den nämlichen Grundgesetzen, wie die durch feste pflanzliche oder thierische Membranen, ist aber bisher nur wenig erforscht (GRAHAM, A. 121, 29; ULLIK, B. 11, 2124; VOIGTLÄNDER, Z. Ph. 3, 316; HOFMEISTER, Z. Ph. 7, 432).

Was die bei der Dialyse stattfindende Wasserbewegung anbelangt, so stellte JOLLY (P. 78, 261; Z. 7, 289) die Wassermenge fest, die für je 1 g durch die benutzte Membran exosmosirter Substanz eingetreten war, und bezeichnete sie als „osmotisches Aequivalent“; dasselbe sollte der Concentration proportional, jedoch von der Beschaffenheit der Diaphragmas abhängig sein, denn es wurde für Zucker z. B. gegen Schweinsblase bei 2° zu 7,55, gegen Pergamentpapier bei 17,5° zu 26,74 befunden. LUDWIG wies indessen die JOLLY'schen Theorien als unzutreffend nach (P. I, 78, 307), und ECKARD zeigte, dass dem sogenannten osmotischen Aequivalente nicht einmal für ein und dieselbe Membran eine unveränderliche Grösse zukommt (P. I., 128, 61).

Bei der Dialyse von Wasser gegen Zuckerlösung durch Pergamentpapier nach der bekannten Anordnung DUTROCHET's kann der endosmotische Strom, nach LEPLAY (Bl. Ass. 6, 297; 8, 232), in den Steigröhren Niveaudifferenzen von 10 und selbst 12 Metern erzeugen, und erst wenn der hydrostatische Druck von der einen Seite jenem des endosmotischen Stromes von der anderen das Gleichgewicht hält, tritt Niveauconstanz ein, und die Zuckergehalte der Lösungen zu beiden Seiten der Membran gleichen sich allmählich vollkommen aus. Die Grösse der Niveaudifferenz zeigt sich, unter sonst gleichen Umständen, von der Beschaffenheit der Membran abhängig, und die Steighöhe war z. B. für Schweinsblase fast fünfmal grösser als für Pergamentpapier; ähnliche Beobachtungen machte auch TAMMANN (P. II, 34, 299). Da jedoch der Eintritt des Gleichgewichtes auch von der Lage, Gestalt und Ausdehnung der Membran beeinflusst wird, und ausserdem unter dem Drucke der gehobenen Flüssigkeitssäule stets eine Art Filtration der Lösung durch die Membran stattfindet, welche den einfachen Verlauf der Erscheinung stört, so haben die bisher angestellten Einzelbeobachtungen wenig Werth, und lassen sich nicht unter einander vergleichen (GOUY und CHAPERON, C. r. 105, 117).

Oberflächenspannung. Die Constante der Oberflächenspannung, oder Capillaritätsconstante $\gamma$, wird bekanntlich durch die Gleichung $h = \frac{2\gamma}{r.s}$ bestimmt, wobei $h$ die Steighöhe einer Lösung in einer Capillarröhre vom Halbmesser $r$, und $s$ das specifische Gewicht der Lösung bedeutet; für $r = 1$ hat man die Beziehung $\frac{2\gamma}{s} = a^2$, und dieser Coëfficient für die specifische Cohäsion ist abhängig von der Temperatur, und erreicht sein Maximum beim Schmelzpunkte der Substanz.

Wie bereits MUSCULUS (Centr. 64, 922) und später TRAUBE (B. 17, 2994; J. pr. II, 31, 177) zeigten, wird die Steighöhe $h$ des Wassers in Capillarröhren, durch die Gegenwart der geringsten Mengen gewisser Stoffe so bedeutend beeinflusst, dass sich auf diese Weise die specifischen Gewichte und Procentgehalte der betreffenden Lösungen mit grosser Genauigkeit bestimmen lassen. Rohrzucker, wie überhaupt die Zuckerarten, gehören jedoch nicht zu diesen Stoffen; es wurde z. B. für Wasser, bei $r = 0{,}34$ mm und $t = 20^0$, $h = 41{,}5$ mm gefunden, dagegen selbst für 40procentige Zuckerlösung $h = 35{,}5$ bis 36,5; für wässerige 5- bis 20procentige Lösungen von Zucker ergiebt sich $a^2 = 13$ bis 14, und die nämlichen Zahlen findet man auch für Milchzucker, Traubenzucker, und viele andere Substanzen, so dass hier charakteristische Unterschiede nicht hervortreten. Für festen Zucker beträgt bei der Schmelztemperatur, nach QUINCKE (P. 135, 621 und 138, 141), der Coëfficient $a^2 = 8{,}53$ qmm und $a = 2{,}92$.

Die Theorie der Capillarität führt dazu, ausser den parallel der Oberfläche wirkenden Kräften, auch solche anzunehmen, deren Richtung auf der Oberfläche senkrecht steht, und die daher die Flüssigkeit comprimiren; den im Inneren einer solchen herrschenden Druck hatte z. B. VAN DER WAALS für flüssige Kohlensäure auf 2180 Atmosphären berechnet, für Aether auf 1310 bis 1410 Atmosphären, und STEFAN (P. II, 29, 655) für siedenden Aether auf 1280 Atmosphären. Für Zuckerlösung lässt sich die Höhe desselben nach FICK (Z. Ph. 5, 526) wie folgt bestimmen: Der osmotische Druck einprocentiger Zuckerlösung beträgt, PFEFFER's Versuchen gemäss, 49,3 cm Quecksilber; die Moleculargewichte von Zucker und Wasser sind 342 und 18; demnach enthält die Raumeinheit der einprocentigen Zuckerlösung 1881 Mol. mehr Wasser- als Zuckermolecüle, also ist auch der Partial-

druck des Wassers 1881 mal grösser, als jener des Zuckers, und der Gesammtdruck im Inneren der Lösung ist daher 1881 $\times$ 49,3 cm oder rund 928 m Quecksilber, also etwa 1221 Atmosphären.

Den Coëfficienten der Compressibilität fand METZ (P. II, 41, 663) für Zuckerlösung vom spec. Gew. 1,350 bei 13,5°: $K.10^6 = 20,827$.

**Dampfdruck.** Die Dampftensionen der Zuckerlösungen wurden von WÜLLNER (P. 103, 529) untersucht, welcher folgende Resultate fand:

| Temperatur °C. | $S$. | $V_{50}$ | $V_{100}$ | $V_{150}$ |
|---|---|---|---|---|
| 20,2 | 30,13 | 1,49 | 2,68 | 3,97 |
| 40,1 | 55,20 | 2,38 | 4,66 | 6,58 |
| 51,6 | 99,58 | 3,86 | 7,23 | 11,29 |
| 61,5 | 159,50 | 5,93 | 11,96 | 18,49 |
| 73,1 | 266,29 | 8,98 | 16,99 | 26,67 |
| 80,4 | 360,49 | 11,85 | 24,05 | 37,85 |
| 90,9 | 543,72 | 16,43 | 34,14 | 51,85 |
| 100,9 | 784,83 | 23,76 | 49,79 | 79,85. |

Es bedeutet hierbei $S$ die, in Millimetern Quecksilberhöhe ausgedrückte Spannkraft des Wasserdampfes bei der entsprechenden Temperatur, und $V$ die Verminderung dieser Spannkraft durch Lösen von 50, 100 und 150 Proc. Zucker. Bezeichnet man die Abnahme der Tension beim Lösen von 1 Thl. Zucker in 100 Thln. Wasser mit $A$, und die Temperatur mit $T$, so berechnet sich aus obigen Zahlen die allgemeine Formel:

$$A = 0{,}00074\ T - 0{,}00000012\ T^2.$$

Der Theorie nach nimmt die Dampfdruck-Verminderung proportional der Menge des gelösten Zuckers zu, ist aber für eine gegebene Lösung von der Temperatur so gut wie unabhängig, d. h. die Verminderung der Tension beträgt bei jeder Temperatur einen und denselben Bruchtheil vom Dampfdrucke der reinen Flüssigkeit, und wenn $f$ und $f'$ den Dampfdruck von Lösungsmittel und Lösung, und $p$ den Procentgehalt der letzteren bedeuten, so hat man $\frac{f-f'}{f} = p.K$, und die Constante $K$ stellt die relative Verminderung des Dampfdruckes für $p = 1$ dar. Je verdünnter die Lösung ist, desto annähernder trifft diese Grenzgleichung zu, während sich bei höheren Concentrationen erhebliche Abweichungen zeigen, und WÜLLNER's Annahmen nicht mehr ausreichen (EMDEN, P. II, 31, 145; TAMMANN, B. 20, R. 763; RAOULT, Z. Ph. 2, 367).

Bezieht man die Constante $K$ auf das Moleculargewicht $\mu$ der gelösten Substanz, so hat man als moleculare Tensionserniedrigung: $K = \frac{f-f'}{f \cdot p} \mu$, und $\frac{f-f'}{f}$ erweist sich unabhängig von der Temperatur, sowie, falls $p$ nicht zu gross ist (d. h. für relativ verdünnte Lösungen) auch von $p$; für Rohrzucker in wässeriger Lösung wurde gefunden $K = 0{,}185$. Bezeichnet man mit $\mu'$ das Moleculargewicht des Lösungsmittels, so zeigt sich $\frac{K}{\mu'}$, d. i. die relative Tensionsverminderung durch 1 Mol. Substanz, gelöst in 100 Mol. des Lösungsmittels, annähernd stets $= 0{,}0105$, bleibt also constant, obwohl $K$ und $\mu'$ selbst variiren (RAOULT, C. r. 103, 1125; 104, 976 und 1430). Durch directe Bestimmung an einer wässerigen 38procentigen Zuckerlösung, 1 Mol. Rohrzucker in 100 Mol. Wasser enthaltend, fand WALKER (Z. Ph. 2, 602) den Werth 0,0130, der mit dem RAOULT'schen gut übereinstimmt, um so mehr als dessen Entwickelungen voraussetzen, dass $\frac{f-f'}{f}$ der Concentration proportional ist, was nur für verdünnte Lösungen zutrifft.

Auf den Zusammenhang zwischen Dampfdruckverminderung und osmotischem Drucke kann hier nicht eingegangen, und auf jenen zwischen Dampfdruckverminderung und Siedepunktserhöhung nur hingedeutet werden. BECKMANN (Z. Ph. 6, 459) fand für wässerige Lösungen nachstehende Werthe, wobei stets 41,73 g Lösungsmittel zur Anwendung kamen:

| g Substanz | Siedepunkts-Erhöhung | g Substanz auf 100 g Lösungsmittel | Moleculare Siedepunkts-Erhöhung |
|---|---|---|---|
| 2,0274 | 0,069 | 4,86 | 4,86 |
| 3,0249 | 0,103 | 7,25 | 4,86 |
| 5,0317 | 0,169 | 12,06 | 4,79 |
| 6,9897 | 0,242 | 16,75 | 4,94 |
| 9,0464 | 0,317 | 21,68 | 5,00 |

Etwas abweichende Resultate giebt BARONI an (G. 23, 249).

Schliesslich sei noch ein einzelner Versuch DIETERICI'S (P. II, 42, 536) über die Dampfdruckverminderung einer Zuckerlösung der Concentration 0,682 angeführt, wobei sich bei 0° C. $p_0 - p = 0{,}181$ mm Quecksilber ergab.

Gefrierpunkts-Erniedrigung. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes des reinen Wassers durch Auflösen von Zucker ist zuerst von RAOULT gemessen worden, und zwar fand dieser

Forscher, dass beim Lösen von 1 g Rohrzucker in 100 g Wasser der Gefrierpunkt um 0,054° C. sinkt; bezeichnet man diese Depression mit $c$, und die in 100 g Wasser gelösten g Zucker mit $p$, so ist die moleculare Gefrierpunktserniedrigung $\frac{c}{p} \cdot 342 = 18,5$ (C. r. 94, 1517; A. ch. V, 28, 137). Der wichtigen, von RAOULT (C. r. 101, 1056; 103, 1125) und VAN'T HOFF (Z. Ph. 1, 481) aufgedeckten Beziehungen halber, die zwischen Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckverminderung, Siedepunktserhöhung, osmotischem Drucke, und Moleculargewicht bestehen, und hier als bekannt vorauszusetzen sind, sowie mit Rücksicht auf die Bedeutung der Gefrierpunkts-Depression für die Bestimmung der Moleculargrösse, sind mannigfache Versuche zur Feststellung dieses Werthes gemacht worden. RAOULT fand zunächst (A. ch. VI, 8, 289), dass die moleculare Depression nicht völlig constant sei, sondern für stark verdünnte Lösungen plötzlich bedeutend ansteige. ARRHENIUS (Z. Ph. 2, 491; B. 24, 230) ermittelte folgende Zahlen:

| g auf 100 ccm | g-Molecüle auf 1 Liter Lösung | Gefrierpunkts-Erniedrigung | Molecular-Depression |
|---|---|---|---|
| 1,523 | 0,0445 | 0,091 | 20,4 |
| 3,246 | 0,0947 | 0,200 | 21,1 |
| 5.629 | 0,1650 | 0,337 | 20,5 |
| 10,797 | 0,3160 | 0,670 | 21,2 |
| 16,880 | 0,4940 | 1,113 | 22,5 |
| 27,650 | 0,8090 | 2,037 | 25,4 |
| 34,560 | 1,0100 | 2,740 | 27,1 |

und erklärte auf Grund derselben RAOULT's Befund für irrthümlich; die Abweichungen der Einzelwerthe sollten auf Anziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz zurückzuführen sein. Durch TRAUBE (B. 24, 743 und 1321) wurde zwar RAOULT's Beobachtung bestätigt, doch gab dieser Forscher selbst theilweise völlig abnorme Zahlen an, deren Unrichtigkeit, die besonders NERNST (Centr. 91 b., 6), EYKMAN (B. 24, 1783), und ARRHENIUS (B. 24, 2255) hervorhoben, er schliesslich selbst erkannte (B. 24, 1855 und 3071; 25, 1242). EYKMAN's Bestimmungen sind in nachstehender Tabelle niedergelegt, in der $a$ die Procente Zucker, $b$ die mg-Mol. auf 1 kg, $c$ die Depression, und $d$ die Moleculardepression bedeuten:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *a* . . . | 0,4473 | 0,8218 | 1,1150 | 1,6130 | 3,0730 | 5,6400 | 11,7200 |
| *b* . . . | 13,08 | 24,03 | 32,60 | 47,16 | 89,00 | 164,90 | 347,20 |
| *c* . . . | 0,026 | 0,047 | 0,066 | 0,102 | 0,193 | 0,367 | 0,797 |
| *d* . . . | 19,9 | 19,5 | 20,2 | 21,6 | 21,5 | 22,3 | 23,3 |

ARRHENIUS berechnete, aus seinen wie aus TAMMANN's Versuchen, für Lösungen mit 0,1970 bis 0,0246 bezw. 0,1300 bis 0,0278 g-Mol. im Liter, Depressionen von 19,5 bis 20,8 bezw. 20,0 bis 20,5, welche, ebenso wie jene EYKMAN's, erhebliche Unregelmässigkeiten nicht hervortreten lassen. PICKERING hinwiederum stellte gewisse plötzliche Aenderungen der Depression als mindestens so wahrscheinlich hin, dass es nicht gestattet sei, die Depression als geradlinige Function der Concentration zu betrachten (B. 24, 1579, 3323, 3328; 25, 1599 und 1858), — eine Folgerung, zu der nach JONES (Z. Ph. 11, 116) und LOOMIS (P. II, 51, 500) die vorliegenden Beobachtungen durchaus kein Recht geben.

Bei sorgfältiger Wiederholung seiner ersten Versuche fand RAOULT (C. r. 114, 268; Z. Ph. 9, 346) folgende Zahlen, wobei die Concentration nach Grammmolekeln des gelösten Körpers auf 1000 g Lösungsmittel (und nicht, wie bei ARRHENIUS, auf 1000 g Lösung) gezählt ist:

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$: | 0,683 | 1,426 | 2,154 | 2,848 | 4,329 | 5,859 | 7,297 | 11.132 | 16.098 | 39,040 |
| $c$: | 0,042 | 0,086 | 0,128 | 0,168 | 0,252 | 0,340 | 0,422 | 0.652 | 0,956 | 2,274 |
| $\frac{c}{p} \cdot 342$: | 20,9 | 20,6 | 20,3 | 20,1 | 19,9 | 19,8 | 19,8 | 20,0 | 20,3 | 21,6 |

Es bestätigt sich demnach, dass die Moleculardepression mit steigender Verdünnung (oder fallender Concentration) zunimmt, doch trifft dies nur für Lösungen zu, die verdünnter als $^1/_{10}$-normal sind, während für concentrirtere die Moleculardepression mit steigender Verdünnung abnimmt; die Differenzen sind jedoch durchwegs sehr geringfügig.

Für stark verdünnte Lösungen, mit $m$ g-Molecülen im Liter, betragen nach LOOMIS (B. 26, 797) die Depressionen $\Delta$, und die Quotienten $\frac{\Delta}{m}$:

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m$: | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,10 | 0,15 | 0,20 |
| $\Delta$: | 0,0171 | 0,0355 | 0,0545 | 0,0729 | 0,0921 | 0,1115 | 0,1306 | 0,1897 | 0,2885 | 0.3917 |
| $\frac{\Delta}{m}$: | 1,71 | 1,77 | 1,82 | 1,82 | 1,84 | 1,86 | 1,87 | 1.90 | 1.92 | 1.96 |

Diese Resultate erklärte indessen JONES (Z. Ph. 12, 641) für unzutreffend, denn bei seinen eigenen, in grosser Zahl ausgeführten Versuchen fand sich die Moleculardepression sehr verdünnter Lösungen merkwürdigerweise viel grösser, als die Constante für reines Wasser, sank mit steigender Concentration auf ein Minimum (das etwa der $^1/_{10}$-normalen Lösung entsprach), und wuchs schliesslich wieder an; JONES war der Meinung, dass hier

eine auffällige, jedoch nach den Theorien von ARRHENIUS (Z. Ph. 10, 51), BREDIG (Z. Ph. 4, 444), NATANSON (Z. Ph. 10, 748), und WILDERMANN (B. 26, 2895) nicht unerklärliche Erscheinung allgemeinen Charakters vorliege, während PICKERING (N. 69, 81), sowie LOOMIS und KOHLRAUSCH (P. II, 51, 500), die Ansicht vertraten, dass die Versuchsergebnisse erhebliche Irrthümer enthalten müssten.

Dass dies in der That der Fall ist, und dass sowohl die von JONES, als auch die von fast allen seinen Vorgängern angegebenen Werthe mit Fehlern verschiedener Grösse und Richtung behaftet sind, bewiesen NERNST und ABEGG (Z. Ph. 15, 681), sowie WILDERMANN (Z. Ph. 15, 337), und deckten zugleich auch die Ursache dieser Fehler auf. Die physikalischen Umstände, namentlich die Temperatur der Kältemischung, der Einfluss der Aussentemperatur, und die Art des Umrührens, veranlassen zunächst gerade bei der Bestimmung des Gefrierpunktes von reinem Wasser und von verdünnten Zuckerlösungen leicht beträchtliche Differenzen, — wie dies für Wasser bereits WILDERMANN (Z. Ph. 15, 538), LEWIS (Z. Ph. 15, 365), und auch JONES selbst beobachtet hatten —, so dass die Gefrierpunktserniedrigung, je nach den Umständen, zu gross (wie von JONES) oder zu klein (wie von LOOMIS) gefunden wird. Es ist daher nöthig, die angegebenen Einflüsse in Rechnung zu ziehen, und die direct beobachteten Werthe entsprechend zu corrigiren; bedeuten $t$ und $t'$ die beobachtete und die corrigirte Gefrierpunktsdepression, $m$ und $m'$ die Anzahl g-Mol. auf 1000 g Wasser bezw. auf ein Liter Lösung, sowie $\frac{t}{m}$, $\frac{t'}{m}$, und $\frac{t'}{m'}$ die beobachteten und die corrigirten molecularen Depressionen des Gefrierpunktes, so ergiebt sich nach NERNST und ABEGG:

| $t$ | $t'$ | $m$ | $\frac{t}{m}$ | $\frac{t'}{m}$ | $m'$ | $\frac{t'}{m'}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0277 | 0,0337 | 0,0178 | 1,55 | 1,88 | 0,01785 | 1,89 |
| 0,0612 | 0,0634 | 0,0353 | 1,73 | 1,79 | 0,03505 | 1,81 |
| 0,1222 | 0,1247 | 0,0688 | 1,78 | 1,81 | 0,06776 | 1,84 |
| 0,2410 | 0,2450 | 0,1305 | 1,85 | 1,88 | 0,12690 | 1,93 |

Wie ersichtlich, weichen also die corrigirten Zahlen von den direct beobachteten ganz beträchtlich ab, ihr Mittelwerth 1,86 stimmt aber genau mit dem theoretisch zu erwartenden überein, wenn man (nach RAOULT) die Concentration in g-Mol. auf 1000 g Wasser zählt, während bei der Zählung in g-Mol. auf den Liter

Lösung (nach ARRHENIUS) Differenzen verbleiben; insoweit sich die Angaben von ARRHENIUS (2,02), RAOULT (2,07), JONES (2,18), und LOOMIS (1,81), rechnerisch corrigiren lassen, führen sie gleichfalls zum Werthe 1,86. Die nämliche Mittelzahl 1,87 leitet sich auch aus WILDERMANN's Versuchen mit verdünnten Zuckerlösungen ab, deren Ergebnisse mittelst verschiedener Controlmethoden genau bestätigt gefunden wurden. Bezeichnet $\alpha$ die Zahl gelöster Mol. im Liter, $a$ die beobachtete Gefrierpunktsdepression, $b$ die Anzahl Grade der Ueberkühlung, $c$ die Procente des als Eis ausgeschiedenen Lösungsmittels, $d$ einen Factor, mit dem $\alpha$ zu multipliciren ist, um $\alpha_{corr.}$, (d. i. die Concentration der Lösung nach der Eisabscheidung) zu erhalten, und $\beta$ die moleculare Depression des Gefrierpunktes, so hat man:

| $\alpha$ | $a$ | $b$ | $c$ | $d$ | $\alpha_{corr.}$ | $\beta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,006535 | 0,01167 | 0,888 | 1,06 | 100/98,94 | 0,006602 | 177.2 |
| 0,019344 | 0,03601 | 0,855 | 1,03 | 100/98,97 | 0,019546 | 184,7 |
| 0,031640 | 0,05956 | 0,731 | 0,88 | 100/99,12 | 0,031920 | 186.7 |
| 0,043440 | 0,08089 | 0,789 | 0,95 | 100/99,05 | 0,043860 | 184.5 |
| 0,054770 | 0,10267 | 0,755 | 0,91 | 100/99,09 | 0,055270 | 185,8 |
| 0,065650 | 0,12401 | 0,673 | 0,81 | 100/99,19 | 0,066190 | 187,5 |
| 0,076090 | 0,14467 | 0,751 | 0,90 | 100/99,10 | 0,076780 | 188,5 |
| 0,086120 | 0,16401 | 0,643 | 0,77 | 100/99,25 | 0,086790 | 189,1 |

Die moleculare Depression $\beta = \frac{a}{\alpha_{corr}} \cdot 100$ stimmt also mit dem theoretischen Werthe VAN'T HOFF's 1,87 bezw. 187,0, durchaus überein.

Ueber die Erniedrigung des Gefrierpunktes verdünnter, mit etwas Alkohol versetzter Zuckerlösungen, hat PICKERING einige Versuche angestellt (B. 24, 1579), die indessen keine bestimmten Folgerungen ergaben; die Depressionen zeigten sich bei Gegenwart von Alkohol zumeist nicht unerheblich geringer als in rein wässeriger Lösung. Nach TANATAR, CHOINA, und KOZIREFF (Z. Ph. 15, 124) ist jedoch das gerade Gegentheil der Fall, d. h. die Depression wird in alkoholischen, und auch in methylalkoholischen Lösungen bedeutend grösser gefunden als in rein wässerigen; für Lösungen von 1 g-Mol. Rohrzucker in 1 Liter reinem, und 1 Liter je 100, 200, und 300 g Alkohol enthaltendem Wasser, wurde gefunden: $\Delta = 1,85$, 2,90, 3,65, 3,85, und für Lösungen in 1 Liter 100 und 200 g Methylalkohol enthaltendem Wasser: $\Delta = 2,85$ und 3,60, bezw. für $\frac{1}{2}$ g-Mol. $\Delta = 1,62$ und 1,[illegible]. Aehnliche Erscheinungen beobachtete für Lösungen von Kupfer-

vitriol und Zucker TAMMANN (Z. Ph. 9, 97), und für Lösungen von Methylalkohol oder Glycerin und Zucker ABEGG (Z. Ph. 15, 257). Dieses anscheinend sehr auffällige Verhalten lässt sich jedoch, nach ABEGG (a. a. O.), mittelst gewisser einfacher Annahmen theoretisch befriedigend erklären, ja selbst seiner Grösse nach im Voraus berechnen; auf die Art dieser theoretischen Vorstellungen, die namentlich den Zusammenhang der osmotischen Arbeit mit der Gefrierpunkts-Erniedrigung (besonders in concentrirteren Lösungen) betreffen, kann jedoch an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

Wie COPPET entdeckte (C. r. 115, 606), wird, proportional der Menge gelöster Substanz, ebenso wie der Gefrierpunkt des Wassers, auch die Temperatur seines Dichte-Maximums herabgesetzt, und zwar ist letztere Depression, bei Anwendung von Rohrzucker, etwa achtmal grösser als erstere, und daher der Messung leicht zugänglich. Bestimmt man die Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums und der Gefrierpunktstemperatur für Zuckerlösungen von $c = 0,7$ bis 11,0, so nimmt der Quotient derselben von 7,1 bis 8,1 zu, es ist also (wie zu erwarten) keine ganz genaue Proportionalität vorhanden (COPPET, A. ch. VII, 3, 268).

Elektrisches Leitungsvermögen. Wie bereits FARADAY beobachtete und BONTY (C. r. 99, 30), sowie FERMI (Chz. 15, R. 286) bestätigten, leitet Zucker in gelöstem Zustande die Elektricität ebenso wenig wie in krystallisirtem oder geschmolzenem; hochgespannte Ströme bewirken Inversion und weiterhin tiefere Zersetzung. Nach BRESTER (Z. 35, 597) scheidet sich hierbei anfangs am positiven Pole Sauerstoff, am negativen Wasserstoff aus, deren Mengen sich mit wachsender Stromstärke dem Verhältnisse 1:2 nähern, später aber entstehen auch Kohlensäure und andere, durch Bleiessig fällbare Säuren, wobei die Lösung stark reducirend wird, und intensiv saure Reaction annimmt. LANDOLT (Z. 35, 597) erhielt, als er durch eine 30 procentige Zuckerlösung den Strom von 12 GROVE'schen Elementen, welcher in der Minute 109,2 ccm Knallgas entwickelte, mittelst 8 mm breiter, 50 mm langer, 10 mm von einander entfernter Platinelektroden leitete, binnen einer Stunde bei Zimmertemperatur nur 1 ccm, und bei 100° C. 8 ccm Knallgas, wobei im letzteren Falle Reductionsvermögen und schwache Säurebildung bemerklich war. Eine Lösung mit 2,5 Proc. Kaliumsulfat entwickelte in einer Minute bei 18 bis 20° 23,49 ccm Knallgas, auf Zusatz von

20, 40 bezw. 60 Thln. Zucker aber nur 16,74, 10,83 bezw. 7,18 ccm, und bei 100° C. ergab die zweite dieser Mischungen 26,42 ccm; die Leitfähigkeit des Kaliumsulfates wurde also durch Zuckerzusatz sehr bedeutend herabgesetzt, und zwar am meisten bei tiefer Temperatur.

Bersch (Ö. 22, 65) leitete bei 19° C. durch zehnprocentige, mit 0,5 Proc. saurem Kaliumoxalat versetzte Zuckerlösung einen Strom von 22 Ampère und 5,5 Volt, wobei er entweder Zink- oder Platin-Elektroden benutzte; 100 ccm Lösung enthielten dabei in mg:

| | Zinkelektroden | | | Platinelektroden | |
|---|---|---|---|---|---|
| nach Minuten | Oxalat | Zink | Invertzucker | Oxalat | Invertzucker |
| 0 | 500 | 0 | 0 | 500 | 0 |
| 10 | — | — | 210 | — | 270 |
| 20 | — | — | 250 | — | 380 |
| 30 | 430 | 125 | 300 | 327 | 510 |
| 40 | — | — | 301 | — | 615 |
| 50 | — | — | 303 | — | 633 |
| 60 | 320 | 203 | 303 | 217 | 650 |

In beiden Fällen trat demnach Inversion ein, bei Anwendung von Platinelektroden jedoch viel stärkere, vermuthlich weil das in Lösung gehende Zink die Flüssigkeit vor Säuerung schützt, so dass nur der Strom als solcher zersetzend wirkt; das Oxalat wurde ebenfalls zerlegt.

Für wässerige Zuckerlösungen der molecularen Concentration 1, $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{40}$, $^1/_{60}$ fand Fock (F. 29, 48; B. 24, 1861) das in Quecksilbereinheiten $\times 10^{-7}$ ausgedrückte elektrische Leitungsvermögen, welches für reines Wasser, 0,00637 betrug, wie folgt: 0,02054, 0,01835, 0,01425, 0,01283, 0,01158, 0,01032, 0,00896.

Die Beeinflussung des elektrischen Leitungsvermögens einiger Salze durch Zuckerzusatz untersuchten Jäger (M. 8, 725) und Arrhenius (Z. Ph. 9, 487). Stets findet dabei eine Verminderung der Leitfähigkeit statt, und der Grad derselben hängt hauptsächlich von der Temperatur und von der Natur der Salze ab; auf die in einer Zuckerlösung enthaltene Menge gewisser Salze lässt sich durch Bestimmung der Leitfähigkeit ein Schluss ziehen.

Die Dielektricitätsconstante des Zuckers in wässeriger und alkoholischer Lösung beträgt nach Thwing (Z. Ph. 14, 292) 52,0 bezw. 55,0.

Löslichkeit von Salzen und anderen Stoffen in Zuckerlösungen (Melassebildung). Ueber die Löslich-

keit der verschiedensten anorganischen und organischen Verbindungen in Zuckerlösungen, und über deren Einwirkung auf die Krystallisation des Zuckers liegt eine grosse Anzahl von Versuchen vor, zu denen meist die Frage über die Entstehung und das Wesen der Melasse die Veranlassung gegeben hat. Die Aufgabe, den Einfluss fremder Substanzen, einzeln und in Combination mit einander, zu ermitteln, gestaltete sich insoferne noch verwickelter, als Zuckerlösungen auch solche Stoffe aufnehmen, die in Wasser nicht, oder nur sehr wenig löslich sind. Zu diesen gehören z. B. das Calciumcarbonat (BARRESWIL, J. pr. I, 53, 62), das Calciumsulfat (SOSTMANN, Z. 16, 517), das Calciumphosphat (BOBIERRE, J. pr. I, 53, 508), das Calciumsulfit (DUBRUNFAUT), die Kalksalze der Citronensäure, Oxalsäure und ähnlicher Pflanzensäuren (MICHAELIS, Z. 5, 213; SCHEIBLER, Z. 16, 174; PELLET, Bl. Ass. 9, 314), das Magnesiumcarbonat (DUBRUNFAUT), das Strontiumcarbonat und Strontiumsulfat (DUBRUNFAUT), das Baryumsulfit (BEAUDET, S. ind. 45, 119), das Bleioxyd (WEISBERG, S. B. 16, 162), das Bleioxalat (SCHEIBLER, Z. 16, 174), das Bleisulfat (DEHN, Z. 18, 192), das Bleinitrat (HERLES, Z. B. 14, 344), die Kieselsäure und ihre Hydrate (HAYES, 1874; PELLET, N. Z. 12, 230; LIPPMANN, D. Z. 12, 1303), die Aluminium- und Chromoxydhydrate (LIPPMANN, a. a. O.; STROMEYER, A. ph. III, 25, 229), die Mangansuperoxydhydrate (MAUMENÉ, S. ind. 45, 441), die Schwefelverbindungen der Erdalkalien sowie des Kupfers, Eisens, und Bleies (PELLET, Bl. Ass. 11, 186), das Cholesterin (LIPPMANN, B. 20, 3204), die Eiweissstoffe (LIMBOURG, H. 13, 450), die Fette und fettsauren Salze (LIPPMANN, a. a. O.; PACHT, Centr. 89, 509), und zahlreiche andere Substanzen. Nach SOSTMANN, der mit heissen Lösungen arbeitete, werden die meisten dieser Verbindungen desto leichter aufgenommen, je concentrirter die Zuckerlösung ist; JAKOBSTHAL hingegen (Z. 18, 649) fand die Löslichkeit bei 17° C. mit der Concentration abnehmend, so dass sie, wie es scheint, in hohem Grade von der Temperatur abhängt. Nach JAKOBSTHAL lösen:

| 1000 ccm Zuckerlösung von Proc. | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|
| Gramme Gyps | 2,09500 | 1,94600 | 1,59300 | 1,53850 | 1,33300 |
| „ kohlensauren Kalk | 0,02685 | 0,03565 | 0,02355 | 0,02170 | 0,00845 |
| „ oxalsaures Calcium | 0,03295 | 0,04705 | 0,01222 | 0,00800 | 0,00095 |
| „ phosphorsaures Calcium | 0,02900 | 0,02820 | 0,01390 | 0,01785 | 0,00475 |
| „ citronensaures „ | 1,81270 | 1,57840 | 1,50510 | 1,45350 | 1,45330 |
| „ kohlensaure Magnesia | 0,31740 | 0,19950 | 0,19425 | 0,21315 | 0,28350 |

Von anderer Seite liegen quantitative Bestimmungen nur vereinzelt vor. So z. B. lösen sich nach BATTUT (N. Z. 25, 238) in

100 Thln. Zuckerlösung von 10 Proc. und 30 Proc. bei gewöhnlicher Temperatur 0,006 und 0,0034 Thle. Calciumcarbonat, während nach WACHTEL (Ö. 9, 236) und WEISBERG (S. B. 19, 409) bei mittlerer Wärme nur sehr wenig, und bei Siedehitze fast gar nichts aufgenommen wird; fällt man daher aus einer heissen kalkhaltigen Zuckerlösung den Kalk durch Kohlensäure, und lässt die Flüssigkeit abkühlen, so löst sich der Niederschlag theilweise wieder auf. Beim langsamen Verdunsten einer Calciumcarbonat-haltigen Zuckerlösung, in der Kälte, erhielt PELOUZE das Hydrat $CaCO_3 + 5H_2O$, welches sein Krystallwasser schon bei 15° C., selbst unter Wasser, verliert. Calciumsulfit löst sich, nach BATTUT (a. a. O.) in 100 Thln. Zuckerlösung von 10 Proc. und 30 Proc. bei gewöhnlicher Temperatur zu 0,0368 und 0,0374 Thln.; ECKLEBEN (Z. 40, 810) fand für 100 Thle. achtprocentiger Zuckerlösung 0,015674 Thle. $CaSO_3$. Von Bleioxyd lösen 100 Thle. Zucker in concentrirter Lösung 6 Thle. (WEISBERG, S. B. 16, 162), von Gyps etwa 0,6 Thle. (SOSTMANN, Z. 16, 517). Die Löslichkeit des Acetons in Zuckerlösungen prüften KRUG und ELROY (Centr. 92 b. 157 und 159); 100 g Zuckerlösung von 10, 20 und 30 Proc. lösen bei 15° C. 597,23, 272,53, und 172,40 g Aceton, bei 25° C. 581,84, 263,19, und 162,55 g, bei 35° C. 574,84, 251,82, und 150,61 g; ferner lösten je 100 g Zuckerlösung von

| | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 Proc. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| bei 20° C.: | 96,44 | 71,92 | 50,83 | 35,78 | 25,17 | 18,33 | 13,22 g Aceton |
| „ 25° C.: | 92,76 | 68,81 | 48,13 | 33,81 | 24,18 | 17,68 | 12,82 „ „ |
| „ 30° C.: | 89,84 | 65,72 | 45,85 | 32,54 | 23,35 | 17,09 | 12,53 „ „ |

Metalle lösen sich in wässerigen Zuckerlösungen, älteren Angaben entgegen, nicht unmittelbar auf. Bei anhaltendem Erhitzen (100 Stunden), besonders auf höhere Temperatur (150°), greifen jedoch wässerige Zuckerlösungen z. B. Eisen stark an, entwickeln Essigsäure und andere dunkel gefärbte syrupöse Säuren, die theilweise in Aether löslich sind, und nehmen unter Wasserstoff-Entwickelung bedeutende Mengen von Eisen auf, das grösstentheils an die Säuren gebunden wird (KLEIN und BERG, C. r. 102, 1170; CLAASSEN, D. Z. 11, 938); die Gegenwart von Alkalien (Ammoniak, Soda) erschwert oder hindert diesen Vorgang. Auch Zink wird unter starker Wasserstoffentwickelung rasch angegriffen, nicht aber Kupfer, Zinn, Blei, Cadmium und Aluminium.

Fette und fettsaure Salze werden hauptsächlich von concentrirten Zuckerlösungen aufgenommen und emulgirt, ganz besonders in Gegenwart von etwas freier Fettsäure; beim Verdünnen oder

Neutralisiren der Lösung scheiden sie sich leicht wieder ab (PACHT, Centr. 89, 509).

Ueber die, zuerst von LOWITZ (1786) näher erforschte Löslichkeit des Aetzkalkes in verdünnten und concentrirten Zuckerlösungen, geben die nachstehenden Tabellen von BERTHELOT (A. ch. III, 46, 176) und PÉLIGOT (A. ch. III, 54, 377) Aufschluss:

a) Thle. Zucker in 100 ccm:

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,096 | 0,192 | 0,400 | 0,960 | 1,058 | 1,200 | 1,386 | 1,660 | 2,000 | 2,401 | 4,850 |

Dichte:

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,0003 | 1,0007 | 1,0015 | 1,0036 | 1,0039 | 1,0045 | 1,0052 | 1,0062 | 1,0075 | 1,0089 | 1,0181 |

Thle. Aetzkalk gelöst:

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,154 | 0,172 | 0,194 | 0,264 | 0,281 | 0,316 | 0,326 | 0,364 | 0,433 | 0,484 | 1,031 |

| b) Zucker in 100 Thln. Wasser | Dichte der Lösung | Dichte der mit Kalk gesättigten Lösung | 100 Thle. gelöster Substanz enthalten | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Kalk | Zucker |
| 40,0 | 1,122 | 1,179 | 21,0 | 79,0 |
| 37,5 | 1,116 | 1,175 | 20,8 | 79,2 |
| 35,0 | 1,110 | 1,166 | 20,5 | 79,5 |
| 32,5 | 1,103 | 1,159 | 20,3 | 79,7 |
| 30,0 | 1,096 | 1,148 | 20,1 | 79,9 |
| 27,5 | 1,089 | 1,139 | 19,9 | 80,1 |
| 25,0 | 1,082 | 1,128 | 19,8 | 80,2 |
| 22,5 | 1,075 | 1,116 | 19,3 | 80,7 |
| 20,0 | 1,068 | 1,104 | 18,8 | 81,2 |
| 17,5 | 1,060 | 1,092 | 18,7 | 81,3 |
| 15,0 | 1,052 | 1,080 | 18,5 | 81,5 |
| 12,5 | 1,044 | 1,067 | 18,3 | 81,7 |
| 10,0 | 1,036 | 1,053 | 18,1 | 81,9 |
| 7,5 | 1,027 | 1,040 | 16,9 | 83,1 |
| 5,0 | 1,018 | 1,026 | 15,3 | 84,7 |
| 2,5 | 1,009 | 1,014 | 13,8 | 86,2 |

Die Zahlen BODENBENDER's (Z. 14, 851) weichen von den obigen theilweise merklich ab. Nach PETIT (C. r. 116, 823) bringt 1 Mol. Zucker in 20 bis 1,5 Liter Wasser gelöst, folgende Mengen Aetzkalk (in g) in Lösung:

| L: | 20 | 10 | 8 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| g: | 56,07 | 56,10 | 56,14 | 59,20 | 63,15 | 70,24 | 78,88 | 88,06 | 93,28 |

SCHATTEN fand, dass 10 g Zuckerlösung von 1 bis 10 Proc. Zuckergehalt an Aetzkalk (in g) aufnehmen:

| Proc. Zucker: | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| g CaO: | 0,029 | 0,045 | 0,062 | 0,080 | 0,098 | 0,115 | 0,136 | 0,160 | 0,188 | 0,219 |

| Proc. Zucker: | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| g CaO: | 0,244 | 0,271 | 0,299 | 0,330 | 0,361 | 0,394 |

Schon DUBRUNFAUT (C. r. 32, 498) nahm wahr, dass die Löslichkeit des Kalkes ausserordentlich von der Temperatur abhängt, und unter sonst gleichen Umständen bei 0° etwa achtmal grösser als bei 100° ist; nach LAMY (S. ind. 11, 19) lösen sich in 1000 g zehnprocentiger Zuckerlösung:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| bei °C.: | 0 | 15 | 30 | 50 | 70 | 100 |
| g CaO: | 25,0 | 21,5 | 12,0 | 5,3 | 2,3 | 1,55, |

während 1000 g Wasser bei den nämlichen Temperaturen nur 1,4, 1,3, 1,17, 0,96, 0,79 und 0,60 g Aetzkalk aufzunehmen vermögen.

Weiteres über einige Punkte, welche die Löslichkeit des Aetzkalkes in maassgebender Weise beeinflussen, wird bei Besprechung der Kalksaccharate mitgetheilt werden (s. weiter unten).

Die Löslichkeit des Aetzstrontians SrO und des Strontianhydrates $Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$ in Zuckerlösungen verschiedener Concentration ist, nach SIDERSKY (Bl. Ass. 3, 239; Z. 36, 118), bei gleichbleibender Temperatur der Menge des vorhandenen Zuckers direct proportional, und nimmt mit steigender Temperatur bedeutend zu. Auf je 10 g Zucker lösen sich z. B.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| bei 3° C.: | 1,21 g SrO | oder | 3,10 g | $Sr.(OH)_2 + 8\,H_2O$ | |
| „ 15° „ | 1,48 g „ | „ | 3,79 „ | „ | „ |
| „ 24° „ | 1,87 g „ | „ | 4,79 „ | „ | „ |
| „ 40° „ | 3,55 g „ | „ | 9,10 „ | „ | „ |

Es lösen sich ferner in je 100 g verschieden concentrirter Zuckerlösungen (in g):

| Proc. Zucker | Bei 3° C. | | Bei 15° C. | | Bei 24° C. | | Bei 40° C. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Oxyd | Hydrat | Oxyd | Hydrat | Oxyd | Hydrat | Oxyd | Hydrat |
| 1 | 0,45 | 1,15 | 0,65 | 1,67 | 0,70 | 1,80 | 1,68 | 4,31 |
| 2 | 0,53 | 1,36 | 0,75 | 1,93 | 0,83 | 2,13 | 1,89 | 4,85 |
| 3 | 0,62 | 1,59 | 0,84 | 2,15 | 0,96 | 2,47 | 2,09 | 5,36 |
| 4 | 0,70 | 1,80 | 0,93 | 2,38 | 1,09 | 2,81 | 2,30 | 5,90 |
| 5 | 0,79 | 2,03 | 1,03 | 2,64 | 1,22 | 3,14 | 2,51 | 6,39 |
| 6 | 0,87 | 2,24 | 1,12 | 2,87 | 1,35 | 3,48 | 2,72 | 6,97 |
| 7 | 0,96 | 2,46 | 1,21 | 3,10 | 1,48 | 3,81 | 2,92 | 7,39 |
| 8 | 1,04 | 2,67 | 1,30 | 3,33 | 1,61 | 4,14 | 3,13 | 8,02 |
| 9 | 1,13 | 2,89 | 1,39 | 3,56 | 1,74 | 4,46 | 3,33 | 8,54 |
| 10 | 1,21 | 3,10 | 1,48 | 3,79 | 1,87 | 4,79 | 3,55 | 9,10 |
| 11 | 1,30 | 3,33 | 1,57 | 4,03 | 2,01 | 5,15 | 3,75 | 9,62 |
| 12 | 1,38 | 3,55 | 1,66 | 4,26 | 2,14 | 5,51 | 3,92 | 10,15 |
| 13 | 1,47 | 3,77 | 1,75 | 4,49 | 2,28 | 5,87 | 4,16 | 10,69 |
| 14 | 1,55 | 3,97 | 1,84 | 4,72 | 2,41 | 6,21 | 4,37 | 11,31 |
| 15 | 1,64 | 4,21 | 1,94 | 4,97 | 2,55 | 6,54 | 4,58 | 11,75 |
| 16 | 1,72 | 4,43 | 2,03 | 5,21 | 2,69 | 6,89 | 4,79 | 12,28 |
| 17 | 1,82 | 4,67 | 2,12 | 5,44 | 2,83 | 7,24 | 4,99 | 12,75 |

| Proc. Zucker | Bei 3° C. | | Bei 15° C. | | Bei 24° C. | | Bei 40° C. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Oxyd | Hydrat | Oxyd | Hydrat | Oxyd | Hydrat | Oxyd | Hydrat |
| 18 | 1,90 | 4,89 | 2,21 | 5,67 | 2,97 | 7,61 | 5,20 | 13,33 |
| 19 | 1,99 | 5,10 | 2,30 | 5,90 | 3,11 | 7,97 | 5,41 | 13,87 |
| 20 | 2,08 | 5,33 | 2,39 | 6,13 | 3,25 | 8,33 | 5,62 | 14,41 |
| 21 | 2,16 | 5,54 | 2,48 | 6,36 | 3,38 | 8,67 | — | — |
| 22 | 2,25 | 5,77 | 2,57 | 6,59 | 3,51 | 9,00 | — | — |
| 23 | 2,33 | 5,99 | 2,66 | 6,82 | 3,64 | 9,34 | — | — |
| 24 | 2,42 | 6,21 | 2,75 | 7,05 | 3,77 | 9,67 | — | — |
| 25 | 2,51 | 6,44 | 2,85 | 7,31 | 3,90 | 10,00 | — | — |

Für die Oxyde des Baryums und Magnesiums geben PELLET und ISMALUN (J. fabr. 18, 2) folgende Löslichkeitszahlen, für $t = 24^0$ an:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Procente Zucker der Lösung: | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 |
| Gelöste Procente Baryumoxyd: | 5,46 | 7,76 | 10,00 | 10,90 | 14,68 |
| „ „ Magnesiumoxyd: | 0,005 | 0,007 | 0,013 | 0,015 | 0,023. |

Regelmässigkeiten wie beim Strontian sind hier nicht vorhanden (SIDERSKY, a. a. O.). Die Löslichkeit des Magnesiumoxydes in zehnprocentiger Zuckerlösung, deren Grenze übrigens erst nach längerer Berührungszeit erreicht wird, ist nach PELLET (S. ind. 34, 556) und WEISBERG (Bl. Ass. 10, 231) bei gewöhnlicher Temperatur etwa 300mal geringer als die des Aetzkalkes; bei Anwesenheit von Kalk, sowie bei steigender Temperatur erhöht sie sich, und beträgt z. B. bei 100° etwa $^1/_{74}$ von jener des Aetzkalkes. Magnesiumhydrat löst sich am leichtesten, wenn es durch Fällung innerhalb der Zuckerlösung erzeugt wird, und zwar nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 1000 ccm zehnprocentiger Zuckerlösung 0,785 g auf.

Ueber den Einfluss der in Zuckerlösungen gelösten organischen und anorganischen Verbindungen auf die Bildung der Melasse, und über die sog. „melassenbildende Kraft“ einzelner Substanzen, — welche sich in der Fähigkeit äussern sollte, bestimmte Mengen Rohrzucker am Krystallisiren zu verhindern —, sind, infolge der Wichtigkeit dieser Frage für die zuckertechnische Praxis, seit Langem Versuche angestellt und Theorien ausgedacht worden. In älterer Zeit betrachtete man als Hauptbildner der Melasse den „Schleimzucker“, d. i. Invertzucker, und diese Ansicht wurde erst erschüttert, als DUBRUNFAUT und PELOUZE (A. ch. II, 47, 411) nachwiesen, dass alkalische Rübenzuckermelassen ausschliesslich Rohrzucker enthalten. Seither liess man den Invertzucker nur mehr bei der Entstehung der Colonialzuckermelassen eine wesent-

liche Rolle spielen; man schrieb ihm namentlich die Eigenschaft zu, in fermentartiger Weise stets neuen Rohrzucker zu invertiren und unkrystallisirbar zu machen, und suchte diese durch Aufstellung eines sog. „Glykosecoëfficienten“ auch ziffernmässig auszudrücken. Solche Coëfficienten, für die auf Grund einzelner Versuche, und ohne genügende Berücksichtigung wichtiger Nebenumstände (Alkalität, Temperatur, Concentration), Werthe von 0,28 bis 3,50 angegeben wurden, können selbstverständlich, wie das schon aus der Verschiedenheit dieser Zahlen hervorgeht, keinerlei allgemeine Bedeutung beanspruchen, um so mehr als aus Arbeiten von GUNNING (J. fabr. 18, 33), GROBERT (J. fabr. 20, 18; Z. 29, 806), DURIN (J. fabr. 19, 47 und 20, 43; Z. 29, 39), und FLOURENS (J. fabr. 20, 40 und S. ind. 35, 215; Z. 30, 1121 und 40, 488) hervorgeht, dass der Invertzucker jene fermentartige Wirkung gar nicht besitzt. Aus den synthetischen Versuchen PRINSEN-GEERLIGS's (Chz. 16, R. 280) mit Gemengen von Rohrzucker, Wasser und reducirendem Zucker, wobei auf 100 Thle. Rohrzucker 0 bis 100 Thle. Invertzucker kamen, ergiebt sich ferner, dass der letztere an sich gar nicht melassebildend ist und auch in Verbindung mit Salzen keineswegs einen Ueberschuss von Rohrzucker in der Lösung zurückhält und am Krystallisiren hindert (s. hierüber weiter unten). Nur insoferne begünstigt daher der Invertzucker die Melassenbildung, als auch kleine, einmal vorhandene Mengen desselben, bei zu geringer Alkalität der Lösungen allmähliche Oxydation zu Säuren erleiden, welche dann unter Umständen neuen Invertzucker bilden, der der nämlichen Oxydation unterliegt, u. s. f.; ferner sind, wie LADUREAU (Z. 36, 126) und HERZFELD (Z. 35, 967) beobachteten, invertzuckerhaltige Lösungen, besonders verdünnte, beim Stehen an der Luft in hohem Grade der Infection durch die Sporen von Mikroorganismen ausgesetzt, und die Entwickelung der letzteren kann von starker Inversion begleitet sein.

Unter den physikalischen Ursachen der Melassebildung ist nach FELTZ (J. fabr. 10, 51; Z. 21, 167), sowie nach CHAMPION und PELLET (J. fabr. 19, 13), hauptsächlich die Steigerung der Viscosität oder Zähflüssigkeit der Zuckerlösungen durch zahlreiche Stoffe, namentlich durch die schwierig oder gar nicht krystallisirenden, in Betracht zu ziehen, welche das Zusammentreten der Zuckermolecüle zu Krystallen auf mechanischem Wege erschwert oder vollständig verhindert. Andere Forscher schrieben jedoch den Hauptantheil an der Bildung der Melasse dem Phänomene

der Uebersättigung zu, unter ihnen namentlich ANTHON (Ö. 3, 414). Dass die Melasse eine übersättigte Zuckerlösung sei, hielt ANTHON durch einen Versuch für bewiesen, bei welchem er in einem Cylinder eine gewisse Menge Melasse, unter Vermeidung jeder Vermischung, mit reiner gesättigter Zuckerlösung überschichtete, und die Massen hierauf längere Zeit ruhig stehen liess; die Nichtzuckerstoffe der Melasse stiegen langsam in die obere Schicht empor, und färbten dieselbe dunkel, während sich zugleich, so weit die untere Schicht reichte, der vorher gelöst gehaltene Zucker krystallinisch abschied. Auf die richtige Deutung dieses Vorganges wird weiter unten noch zurückzukommen sein.

Im Gegensatze zu diesen, physikalische Verhältnisse in den Vordergrund stellenden Theorien, erklärte GUNNING (Ö. 7, 356; N. Z. 21, 338) die Bildung der Melasse für eine wesentlich chemische Erscheinung. Während nämlich z. B. starker Alkohol, in Berührung mit Zuckerkrystallen, diese nicht zu lösen vermag, geht der Zucker in Lösung, sobald der Alkohol gewisse organische Substanzen, namentlich organische Kaliumsalze enthält, und es entstehen zähflüssige, nicht krystallisationsfähige, in Alkohol, Methylalkohol, und Wasser sehr lösliche Syrupe, die sich vom Lösungsmittel nicht wieder vollständig trennen lassen, und aus denen der Zucker nicht mehr direct wiedergewinnbar ist. Dieselben bestehen, wie es scheint, aus Doppelverbindungen des Zuckerkaliums (s. dieses) mit den Alkalisalzen einer grossen Anzahl organischer Säuren, z. B. der Weinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure, Buttersäure, u. s. f., welche Säuren sämmtlich in der Melasse nachgewiesen wurden, und zwar die niedrigen Fettsäuren u. A. schon von MICHAELIS (Z. 1, 114) und später von WACHTEL und TEXEIRA-MENDES (Z. 35, 250). Die in der Melasse vorhandenen Alkalien sind also theils an Zucker, theils an organische Säuren gebunden, und für die Art der Vertheilung dürften ähnliche Gesetze maassgebend sein, wie sie z. B. BERTHELOT für die Vertheilung einer Base in einem Gemenge mehrerer Säuren aufgefunden hat (DEGENER, Z. 31, 505). Da die Doppelverbindungen des Zuckerkaliums und der organischen Alkalisalze bei der Dialyse zu einem grossen Theile zerfallen, so ist auf Grund der GUNNING'schen Theorie auch eine chemische Erklärung der Melassenentzuckerung durch das DUBRUNFAUT'sche Osmoseverfahren möglich (LIPPMANN, Chz. 12, R. 121; WULFF, Z. 38, 226); über das Verhalten von Doppelsalzen, — die jedoch

nicht mit complexen Salzen zu identificiren sind —, in Lösungen verschiedener Concentration und bei der Dialyse, sind übrigens die Ansichten der Forscher noch sehr getheilt (s. z. B. RÜDORFF. B. 18, 1159; 21, 4 und 1882; 23, 1846; KISTIAKOWSKY, Z. Ph. 6, 121; OSTWALD, Z. Ph. 3, 600; GERLACH, F. 28, 466).

Eine, die chemischen und physikalischen Bedingungen in gleicher Weise berücksichtigende Deutung der bei der Melassebildung wirksamen Ursachen gab zuerst DUBRUNFAUT, doch vermochte er seinen unbestreitbar richtigen Grundgedanken nicht in allseitig genügender Weise durchzuführen, indem er theils die quantitativen Verhältnisse vernachlässigte, theils den anorganischen Salzen, und unter diesen wieder gewissen gut krystallisirten, eine Sonderstellung einzuräumen suchte; die hierdurch bedingten Widersprüche und Unklarheiten brachten seine Lehren in Verruf, und sie geriethen, auch soweit sie der Wahrheit entsprachen, in unverdiente Vergessenheit, der sie erst durch neuere Forschungen wieder entrissen wurden. DUBRUNFAUT bildete seine Theorie wesentlich an der Hand der Untersuchungen von Rübenzuckermelassen aus, die, wie er zuerst feststellte, mehr Rohrzucker enthalten, als dem Lösungsvermögen des in ihnen vorhandenen Wassers entspricht. Die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung ist nach ihm darin zu suchen, dass der Zucker und Nichtzucker ihre Löslichkeit gegenseitig beeinflussen, derartig, dass diese im Wesentlichen bedeutend erhöht wird, und zwar theils aus rein physikalischen Gründen, theils indem Zucker und Nichtzucker zu leichter löslichen Doppelverbindungen zusammentreten. In der That vermochte DUBRUNFAUT zu zeigen, dass die Lösungen vieler Salze mehr Zucker aufzunehmen vermögen als das in ihnen enthaltene reine Wasser allein, und dass umgekehrt gesättigte Zuckerlösungen von vielen Salzen eine weit grössere Menge auflösen als die für ihren Wassergehalt berechnete, z. B. von Chlornatrium etwas mehr als die doppelte.

Diese Beobachtungen trachtete nun DUBRUNFAUT zur Ermittelung der „melassebildenden Kraft“ einzelner Nichtzuckerstoffe, namentlich der Salze, zu verwerthen, stiess aber hierbei infolge unzureichender Anstellung oder irriger Deutung der Versuche, auf mannigfaltige Widersprüche, die er auch mittelst verschiedener secundärer Hypothesen nicht zu beseitigen vermochte. Nicht besser erging es seinen Nachfolgern auf diesem Gebiete; während z. B. MICHAELIS (Z. 1, 114) und WEILER (Z. 9, 226) nur die organischen Alkalisalze als Melassenbildner be-

trachteten, den Chloriden und Nitraten der Alkalien aber jede derartige Wirkung absprachen, erklärte LAGRANGE (S. ind. 10, 11), den von ihm in grossem Maassstabe angestellten Versuchen gemäss, nachstehende Salze als schädlich für die Krystallisation des Zuckers, und behauptete, es mache umkrystallirbar:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 Thl. | Chlornatrium . . . . | 0,0 | Thle. | Zucker |
| „ | Chlorcalcium . . . . | 0,5 | „ | „ |
| „ | Natriumsulfat . . . . | 2,0 | „ | „ |
| „ | Chlorkalium. . . . . | 3,0 | „ | „ |
| „ | Kaliumsulfat . . . . | 3,5 | „ | „ |
| „ | Natriumcarbonat . . . | 3,5 | „ | „ |
| „ | Kaliumcarbonat . . . | 3,5 | „ | „ |
| „ | Natriumphosphat . . . | 5,0 | „ | „ |
| „ | Kaliumnitrat . . . . | 5,5 | „ | „ |
| „ | Natriumnitrat . . . . | 6,5 | „ | „ |

FELTZ hinwiederum fand (J. fabr. 10, 51; Z. 21, 167), dass Zusätze von 15 Proc. Chlornatrium, Kaliumnitrat, Chlorcalcium, und Ammoniumoxalat, weder einzeln noch zusammen die Krystallisation irgendwie behindern. MARSCHALL endlich giebt als Resultat seiner sehr ausführlichen Versuche an (Z. 20, 328 und 619; 21, 57; 23, 218), dass man drei Classen der Nichtzuckerstoffe zu unterscheiden habe:

1. Indifferente Körper; solche sind z. B. Chlornatrium, Natriumcarbonat, Calciumhydroxyd, sowie oxalsaures, citronensaures und asparaginsaures Natrium.

2. Positive Melassebildner, bei welchen sich übrigens ein constanter Wirkungswerth nicht feststellen lässt; zu diesen gehören z. B. Kalium- und Natriumhydroxyd, Chlorkalium, Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, und die organischen Kaliumsalze.

3. „Negative Melassebildner", d. h. Stoffe, die den Zucker aus seinen Lösungen verdrängen, z. B. Chlorcalcium, Chlormagnesium, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat, Calciumnitrat, Magnesiumnitrat, die Natrium- und Magnesium-Salze der Essig-, Butter-, Valerian-, Citronen- und Weinsäure, und das Betaïn; so z. B. verdrängt 1 Thl. Calciumnitrat sein vierfaches, 1 Thl. Chlorcalcium sein 7,5faches, 1 Thl. Magnesiumsulfat sein 10faches, und 1 Thl. Chlormagnesium sein 17faches Zuckergewicht. — Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch WILLIAMSON (B. 2, 64), DURIN (C. r. 1875, 621), und NUGUES (S. ind. 39, 526; Z. 42, 448);

Letzterer bezeichnet als positive Melassebildner Kalium- und Natriumhydroxyd, Kalium- und Natriumcarbonat, und Salpeter. als negative Melassebildner Chlorkalium und Chlornatrium, die Kalium- und Natriumsalze der Schwefelsäure, Essigsäure, Milchsäure und Glycinsäure, das Calciumnitrat, das Chlorcalcium, sowie die Kalksalze der Essigsäure, Milchsäure und Glycinsäure.

Weder FELTZ noch MARSCHALL oder NUGUES haben indessen grössere, die Löslichkeit des Zuckers wirklich merkbar verändernde Mengen Salze angewandt, auch trugen sie dem Einflusse der Concentration nicht genügend Rechnung, obwohl auf die wichtige Rolle der letzteren schon einzelne Versuche von DUBRUNFAUT, DURIN, und ANTHON deutlich hinwiesen; löst man z. B. nach ANTHON (a. a. O.) in einer kalten concentrirten Zuckerlösung wenig Chlorcalcium, so scheidet sich Zucker ab, löst man aber viel Chlorcalcium, selbst in einer siedenden Zuckerlösung, so krystallisirt es wieder aus, und kann nur durch Zusatz von mehr Zucker in Lösung gehalten werden.

Neue Versuchsreihen, unter besonderer Berücksichtigung dieser quantitativen Verhältnisse, stellte HERZFELD an (Z. 42, 182 und 240), und zwar gelangten zur Prüfung: die Chloride des Kaliums, Natriums, Magnesiums und Calciums, die Nitrate des Kaliums, Magnesiums und Calciums, die Sulfate des Kaliums, Magnesiums und Eisenoxyduls, die Carbonate des Kaliums und Natriums, die Acetate des Kaliums, Magnesiums und Calciums, das asparaginsaure Kalium und Calcium, das milch-, butter- und äpfelsaure Kalium, das Trimethylamin-Chlorhydrat, ferner Raffinose, Dextran, Eiweiss, arabischer Gummi, Dextrin, und Pektin, sodann die Nichtzuckerstoffe vergohrener und unvergohrener Melassen, und endlich Gemische aus je 20 g salpeter-, citronen-, äpfel-, und asparaginsaurem Kalium, 10 g Chlornatrium, wein- und glykonsaurem Kalium, und 40 g milch- und essigsauren Kalium. Diese sämmtlichen Stoffe wurden bei 30° C., in besonders construirten Apparaten, und unter Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln, mit unter- und übersättigten Zuckerlösungen in Berührung gebracht, und es ergab sich hierbei zunächst, dass die melassenbildenden Eigenschaften auch der nämlichen Substanz wechseln, je nach der Menge, in der sie vorhanden ist, und dass sie daher durch einen einheitlichen Coëfficienten überhaupt nicht dargestellt werden können. Den Beobachtungen von DUBRUNFAUT und den Theorien von NERNST (Z. Ph. 4, 372) und BODLÄNDER (Z. Ph. 7, 308) entsprechend, wird die Löslichkeit des Zuckers

durch Zusatz kleiner Mengen einzelner Salze und Nichtzucker vermindert, durch Zusatz grosser Mengen aber erhöht, und zwar verhalten sich am stärksten „aussalzend“ jene Körper, die viel Krystallwasser binden (und diesem gleichsam seine Freibeweglichkeit und sein Lösungsvermögen rauben), und am stärksten lösend die leicht löslichen organischen Salze, z. B. Kaliumacetat. Salzgemische ergeben ganz analoge Resultate, doch wirkt dabei jeder Bestandtheil annähernd so, als wäre er in einer dem Gesammtgewichte äquivalenten Menge allein vorhanden, und es genügt daher schon ein geringer Procentsatz an leicht löslichen Salzen, um die Löslichkeit des Zuckers bedeutend zu erhöhen, besonders in concentrirter Lösung. In solcher lösen auch rein anorganische Salze Zucker auf, und der von MARSCHALL aufgestellte Begriff des „negativen Melassenbildners“ lässt sich daher in seiner Allgemeinheit nicht aufrecht erhalten, vielmehr nehmen, wie auch schon 1882 LIPPMANN ausführte, an der Melassenbildung alle vorhandenen Nichtzuckerstoffe in wechselndem Maasse theil. Da nun der Zucker in der Nichtzuckerlösung der Melasse löslicher ist, als in der entsprechenden Menge reinen Wassers allein, so ist das Vorhandensein einer, das Lösungsvermögen ihres Wassergehaltes übersteigenden Zuckermenge in der normalen Melasse vollkommen erklärlich, und man hat diese nicht als eine übersättigte Lösung von Zucker in Wasser anzusehen, sondern als eine gesättigte Lösung von Zucker in Nichtzuckerlösung; verändert man ihre Zusammensetzung durch Hinwegschaffung eines Theiles des Nichtzuckers, so wird die Löslichkeit des Zuckers sofort vermindert, und es kann sich eine gewisse Menge desselben krystallinisch ausscheiden; auf diese Weise erklärt sich auch der oben angeführte Versuch von ANTHON in einfachster Art. Wäre ferner der Zucker in der Melasse durch Uebersättigung festgehalten, so müsste man seine Abscheidung durch Aufhebung dieses Zustandes herbeiführen können, also z. B. durch Zusatz von Wasser; fügt man aber einer Melasse Wasser bei, und zwar zunächst so viel, dass das Verhältniss zwischen Wasser und Zucker das nämliche wird, wie in einer, bei gleicher Temperatur gesättigten reinen Zuckerlösung, so vermag sie bereits viel neuen Zucker aufzulösen, und bei stärkerem Wasserzusatze nähert sich ihr Lösungsvermögen dem des reinen Wassers, bleibt aber bei weiterer wachsender Verdünnung schliesslich hinter diesem zurück, indem dann die aussalzende Wirkung kleiner Nichtzuckermengen zur Geltung gelangt. Es ist also weder durch einen

Uebersättigungszustand, noch etwa allein durch die Zähflüssigkeit der Melasse bedingt, dass der Zucker nicht aus ihr auskrystallisirt, sondern in erster Linie durch das mit der Concentration wachsende Lösungsvermögen der Nichtzuckerstoffe für Zucker. Umgekehrt aber erhöht auch, wie schon DUBRUNFAUT und DURIN angaben, die Gegenwart des Zuckers die Löslichkeit des Nichtzuckers, und daher scheiden sich auch gut krystallisirende Salze, wie z. B. Chlorkalium oder Salpeter, niemals spontan aus der Melasse ab, während sie dies sogleich thun, wenn zunächst ein Theil des Zuckers entfernt wird, — etwa mittelst DUBRUNFAUT's Osmoseverfahren —, und man dann wieder zur vorherigen Concentration eindampft. Ausser dem Zucker wirken aber andere Bestandtheile der Melasse ebenfalls lösend auf den Nichtzucker, z. B. die Kaliumsalze der Weinsäure, Citronensäure, und anderer organischer Säuren; bei allen diesen Vorgängen spielt jedoch auch die Temperatur eine wichtige Rolle, die noch dringend der weiteren Erforschung bedarf.

Gleichzeitig mit HERZFELD und ganz unabhängig von diesem, gelangte auch PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 16, R. 280) zu genau den nämlichen Schlüssen über die Natur und Bildung der Melasse, und vermochte auf Grund derselben auch das, dem der Rübenzuckermelassen ganz entgegengesetzte Verhalten der Colonialzuckermelassen aufzuklären. In diesen ist nämlich weniger Rohrzucker vorhanden, als dem Lösungsvermögen ihres Wassergehaltes entspricht, und dennoch vermögen sie keinen weiteren Zucker aufzunehmen, sondern geben, z. B. in Berührung mit Kandisgrus, eher noch etwas Zucker an diesen ab. Weder die alleinige Gegenwart des Invertzuckers, noch die der Salze kann diese Erscheinung verursachen; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Invertzucker und Salzen (namentlich von organischen Kaliumsalzen) entstehen aber leicht und sehr rasch eigenthümliche, zähflüssige, syrupöse Verbindungen, welche jenen GUNNING's gleichen, und viel Wasser binden, das nun nicht mehr so viel Rohrzucker lösen kann, wie in freiem Zustande. Hierdurch wird die Löslichkeit des Zuckers vermindert, und es bleibt daher weniger Zucker in der Melasse gelöst, als nach dem Wassergehalte derselben zu erwarten wäre.

Unter den analog beschaffenen Bestandtheilen der Rübenzuckermelasse sind die Raffinose und einige Kalksalze näher untersucht worden. Die Raffinose (s. diese), die bekanntlich 5 Mol. Krystallwasser bindet, folgt nach HERZFELD zwar den all-

gemeinen, von ihm aufgestellten Gesetzen, wirkt aber auch in höchster Concentration schwächer melassebildend als alle anderen gleichzeitig geprüften (weiter oben aufgeführten) Substanzen; hiermit stimmen auch die praktischen Erfahrungen von LIPPMANN und REICHARDT überein (Z. 41, 523), und die ältere entgegengesetzte Ansicht von TOLLENS (Z. 35, 591) ist daher zu modificiren. AULARD (Bl. B. 6, 24; Z. 42, 752) ist sogar der Ansicht, dass die Raffinose die Krystallisation des Zuckers begünstige, da er, als Endproduct eines ununterbrochenen achtjährigen Melassen-Entzuckerungsbetriebes, neben gut krystallisirtem Zucker eine Melasse erhielt, in der, nebst viel Raffinose und Nichtzucker, nur etwas mehr als die Hälfte des zur Sättigung des Wassergehaltes erforderlichen Menge Rohrzucker vorhanden war; zur Erklärung könnte man ein ähnliches Zusammenwirken von Raffinose und Salzen annehmen, wie es PRINSEN-GEERLIGS für Invertzucker und Salze nachwies.

Von den Kalksalzen, die gleichfalls viel Wasser binden, zeigten bereits AULARD (a. a. O.) und NUGUES (S. ind. 39, 526; Z. 42, 448), dass sie häufig bei weitem weniger melassenbildend und krystallisationshindernd seien, als man gewöhnlich anzunehmen pflegt. HERZFELD (Z. 42, 768) untersuchte die, als die gefährlichsten derselben angesehenen, nämlich die beim Kochen von Invertzucker und Caramel mit Kalk entstehenden, indem er Gemische aus bekannten Mengen Zucker, Wasser, und kalkhaltigem Syrup bereitete. Während nun 20 Thle. Wasser bei 25° C. 44 Thle. Zucker aufnehmen, lösten sie bei 29,51, 31,14 und 51,93 Gesammtnichtzucker (aus Invertzucker) nur 29,13, 36,84 und 40,46 Zucker, und bei 37,1, 17,7 und 7,96 Gesammtnichtzucker (aus Caramel) nur 27,73, 36,48 und 40,18 Zucker, es wirkten also die Kalkverbindungen stark „aussalzend“. Da die Menge des von den Salzen gebundenen Wassers nicht bekannt ist (wie bei der Raffinose), so lässt sich auch nicht ersehen, ob bei höherer Concentration der Salzlösung melassenbildende Eigenschaften hervortreten; sicher sind diese aber so schwach, dass sie in fabrikatorischer Hinsicht so gut wie belanglos erscheinen, und die Gegenwart von Kalksalzen des untersuchten Charakters unbedenklich wäre, gäben diese nicht im praktischen Betriebe zum Rückgange der Alkalität, zur Säuerung, zur Inversion, zur Häute- und Krusten-Bildung, und zu anderen unliebsamen Störungen Anlass.

Merklich „aussalzend“ wirkt auch das Glycerin (HERZFELD, Z. 44, 501; STROHMER und STIFT, Ö. 24, 56), dessen syrupöse

und zähflüssige Beschaffenheit eher „positiv-melassenbildende" Eigenschaften erwarten liesse; inwieweit die Schwerlöslichkeit des Zuckers in reinem Glycerin hierbei mit ins Spiel kommt, ist jedoch bisher nicht untersucht.

Bedürfen nun auch manche, die Melassenbildung betreffende Punkte noch gründlicher Untersuchung, so ist doch allem Gesagten zufolge, das Wesen dieser Erscheinung hinreichend aufgeklärt. In erster Linie kommen die Löslichkeitsverhältnisse in Betracht, die jedoch nicht ausschliesslich vom physikalischen Standpunkte aus angesehen werden sollten; denn es ist doch zweifellos die Existenz der von GUNNING, sowie von PRINSEN-GEERLIGS entdeckten syrupösen Doppelverbindungen, welche es ermöglicht, die naheliegende Frage nach dem Grunde der veränderten Löslichkeit des Zuckers und der Nichtzuckerstoffe, zu einem guten Theile zu beantworten. Nicht ganz zu vernachlässigen ist aber auch die Viscosität, die bei höherer Temperatur und mit zunehmendem Gehalte an Nichtzucker, und namentlich an Ueberhitzungsproducten, immer deutlicher hervortritt (WACHTEL, Z. 33. 921; DEGENER, D. Z. 19, 1210), über deren quantitative Bedeutung jedoch so gut wie nichts bekannt ist.

Die Löslichkeit von Gasen in Zuckerlösungen ist nur wenig untersucht. Nach BERZELIUS fand SAUSSURE, dass unter gleichen Umständen 100 Thle. Wasser 106 Thle., 100 Thle. 25 procentige Zuckerlösung aber nur 72 Thle. Kohlensäure aufnehmen. Die Absorption des Wasserstoffes durch Wasser wird nach STEINER (P. II, 52, 275) durch Gegenwart von Zucker ebenfalls erheblich vermindert; ist $v$ der Betrag dieser Verminderung, und $m$ der Aequivalentgehalt der Lösung, so hat man $\frac{v}{m} = a \, . \, 10^{-[illegible]}$, und für $m = 0, 1, 2$ beträgt $a$ 630, 603, 576.

Calorische Eigenschaften. Bereits BOYLE beobachtete um 1680, dass beim Auflösen von Zucker in Wasser die Temperatur der Lösung nicht unbeträchtlich sinkt, und dass man aus Zucker und Schnee sogar eine wirksame Kältemischung herstellen kann; eine Mischung von 100 g Zucker und 100 g Schnee von 0° ergiebt in der That, nach FOL (Chz. 11, 224), einen Brei von 11° Kälte. POHL fand bei Herstellung einer fünfzigprocentigen Zuckerlösung eine Temperaturerniedrigung von 1,12° C. (J. pr. I, 82, 152), woraus sich als Lösungswärme des Rohrzuckers —0,766 Cal. berechnet; für Lösungen, die auf 1 Mol. Zucker 400 bezw. 100 Mol. Wasser enthalten, bestimmte RECHENBERG (J. pr. II, 22, 1) die-

selbe zu —1,202 bezw. —1,130 Cal. Nach BERTHELOT ist die Wärmetönung von der Temperatur abhängig, und beträgt bei 13°C. —0,79 Cal., bei 31°C. 0 Cal., und bei 100°C. + 3 Cal.; WIEDEMANN und LÜDECKING (Centr. 85, 141; P. II, 25, 145) geben an, dass sich amorpher Zucker unter positiver, krystallisirter unter negativer Wärmetönung löse, dass aber bei letzterem stets zwei Phasen auf einander folgten: der Zucker verbinde sich zuerst mit einer gewissen Anzahl Wassermolelecülen unter Wärmeentwickelung, und die neu gebildete hydratartige Substanz löse sich dann im übrigen Wasser unter Wärmebindung.

In alkoholischer Lösung ist nach TANATAR (Z. Ph. 15, 123) die Wärmebindung bedeutend grösser als in wässeriger: für Alkohol von 16,66 Proc. und bei 17,9° betrug sie —3,796 Cal., gegenüber —1,179 Cal. für reines Wasser.

Setzt man zu 50 ccm Wasser je 10 g feinsten Zuckerstaub, bei einer jedesmaligen Anfangstemperatur von 20°C., so sinkt, nach NÄGELI, die Temperatur bei den ersten acht Zusätzen um 0,8, 0,8, 0,75, 0,70, 0,65, 0,65, 0,60 und 0,60°C. Berücksichtigt man, dass die letzten Versuche infolge der langsamer erfolgenden Lösung nicht die Genauigkeit der ersten haben können, so ergiebt sich, dass sämmtliche Zusätze die nämliche Abnahme der Temperatur bewirken; es muss also zugleich mit dem Kälte erzeugenden Processe auch ein proportional abnehmender, Wärme erzeugender verlaufen. Als solchen betrachtet NÄGELI die Bildung von Hydropleonen, das heisst grösserer Massentheilchen, die durch Aneinanderlagerung des Zuckers und der benachbarten Wassermolecüle entstehen, und eine Art Hydrate des Zuckers bilden; die Menge der hierbei frei werdenden Wärme muss desto weiter abnehmen, je mehr Zucker bereits zugesetzt ist, weil die später eintretenden Zuckermolecüle immer mehr Wassermolecüle vorfinden, denen schon durch Anlagerung an Zucker, Bewegung, bezw. Wärme, entzogen ist.

Da sich der Zucker unter Wärmeaufnahme löst, sollte die Temperatur einer concentrirten Zuckerlösung beim Verdünnen fallen; es tritt aber das Gegentheil ein: mischt man z. B. 25 ccm gesättigter Zuckerlösung von 19,4° mit 25 ccm Wasser von 19,4°, so steigt die Temperatur um 0,7° und, bei einem zweiten Wasserzusatze, noch um 0,2°. Auch hier muss also gleichzeitig ein Wärme erzeugender Process verlaufen; NÄGELI erblickt denselben im Zerfalle der Micelle (Aneinanderlagerungen mehrerer Zuckermolecüle), in die einzelnen Molecüle, welche sich mit Wasser zu

Hydropleonen vereinigen. Auf die Gründe einzugehen, die es wahrscheinlich machen, dass concentrirte Zuckerlösungen Micelle enthalten, dass also der Zucker, im Gegensatze zu vielen anderen krystallisirten Körpern, micellare und nicht moleculare Lösungen bildet, würde an dieser Stelle zu weit führen.

Die Bildung der Hydropleone, die eine grössere Löslichkeit als der Zucker selbst besitzen, scheint nicht ungeeignet, manche besondere Eigenschaften des Zuckers zu erklären, z. B. seine Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen, seine relativ geringe Geschwindigkeit bei der Diffusion und Osmose (Linebarger, B. 25, R. 493; Knöfler, P. II, 38, 136), die Vorgänge bei der Krystallisation (Wulff, Z. 37, 918), die langsame und anfangs amorphe Fällung durch absoluten Alkohol, vielleicht auch das Verhalten gegen den elektrischen Strom (Traube, B. 23, 2586), u. s. f. Doch ist nicht zu vergessen, dass die Theorie von der Existenz der Hydropleone jedenfalls selbst der Stützen weiterer secundärer Hypothesen nicht entrathen kann, dass aber die naheliegendste unter diesen, die Annahme specifischer Anziehungskräfte zwischen Zucker und Wasser, nicht statthaft erscheint; wie nämlich Nernst (Z. ph. 4, 374) nachgewiesen hat, sind solche Kräfte entweder gar nicht vorhanden, oder nur von ganz nebensächlicher Bedeutung, da die Arbeit, welche aufgewendet werden muss, um ein Grammmolecül Zucker mittelst beliebiger, jedoch gleich temperirter Lösungsmittel in den Zustand gesättigter Lösung überzuführen, stets die nämliche, und eine von der Natur des Lösungsmittels ganz unabhängige ist.

Von der Temperatur scheint die Verdünnungswärme der Zuckerlösungen unabhängig zu sein; sie lässt sich auf Grund theoretischer, hier nicht weiter zu entwickelnder Vorstellungen vorausberechnen, doch ist die Uebereinstimmung mit den beobachteten Werthen keine genügende, vielleicht weil die benutzten Zahlen Pickering's Irrthümer einschliessen (Ewan, Z. Ph. 14, 409). Sind z. B. $a$ und $b$, die ursprüngliche und schliessliche Concentration der Lösung (in g Wasser auf 1 g Zucker), $c$ die entwickelte, und $d$ die berechnete Wärmemenge (auf 1 g Zucker), so hat man

| $a$ | $b$ | $c$ | $d$ |
|---|---|---|---|
| 1,836 | 13,48 | 0,404 | 0,372 |
| 0,605 | 12,64 | 1,099 | 0,753 |
| 0,605 | 5,63 | 1,074 | 0,701 |
| 0,605 | 11,07 | 1,105 | 0,748 |
| 0,605 | 7,89 | 1,118 | 0,737 |
| 1,076 | 8,47 | 0,771 | 0,425 |

Für die **Schmelzwärme** des Rohrzuckers berechnet sich aus der Formel EYKMAN's (Z. Ph. 3, 203; 4, 497), $L = \frac{T^2}{50\,K}$, worin $T$ den Schmelzpunkt in absoluter Temperatur, und $K$ die moleculare Gefrierpunktserniedrigung bedeutet,

$$L = \frac{(273 + 160)^2}{50 \times 18{,}5} = 202{,}6 \text{ Cal.}$$

Die **specifische Wärme** des krystallisirten Zuckers bei $t = 22$ bis $51^0$ ist, nach KOPP (A. Spl. 3, 122) 0,3005, die des geschmolzenen amorphen 0,342; die Molecularwärme des festen Zuckers beträgt hiernach 102,9. HESS (P. II, 35, 410) fand die specifische Wärme $c$ gemäss folgender Formel von der Temperatur abhängig: $c = 0{,}2387 + 0{,}00173\,t$; hiernach beträgt für $t = 22^0$ $c = 0{,}2768$, für $t = 51^0$ $c = 0{,}3269$, und zwischen $t = 22$ bis $51^0$ im Mittel $c = 0{,}3019$. Für $t = 0$ bis $75^0$ ergab sich $c = 0{,}3037$, für $t = 0$ bis $113^0$ $c = 0{,}3337$, und für $t = 0$ bis $130^0$ $c = 0{,}3511$. Die specifische Wärme der Zuckerlösungen hat MARIGNAC untersucht (A. Spl. 8, 356); bezeichnet man mit $n$ die Zahl der, auf 1 Mol. Zucker entfallenden Wassermolecüle, mit $s$ das specifische Gewicht und mit $g$ den Procentgehalt der Lösung, mit $c$ die specifische Wärme, mit $p$ das Moleculargewicht der Lösung, und mit $C = p.c$ die Molecularwärme, so ist

| $n$ | $s$ | $g$ | $c$ | $p$ | $C$ | $C - 18n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 25 | 1,19242 | 42,4 | 0,7558 | 792 | 598,6 | 148,6 |
| 50 | 1,11506 | 27,0 | 0,8425 | 1242 | 1046 | 146 |
| 100 | 1,06333 | 15,4 | 0,9091 | 2142 | 1947 | 147 |
| 200 | 1,05265 | 12,9 | 0,9500 | 3942 | 3745 | 145 |
| 400 | 1,01594 | 4,0 | 0,9742 | 7542 | 7347 | 147 |

Da die Zahlen der letzten Columne fast identisch sind, so kann man die specifische Wärme einer Zuckerlösung, der Summe der specifischen Wärmen des Zuckers und des Wassers gleichsetzen; die Mittelzahl 147 ist die Molecularwärme des Zuckers in flüssigem Zustande; die specifische Wärme desselben, bezogen auf die Gewichtseinheit, beträgt 0,430. Mit steigender Temperatur nimmt auch die specifische Wärme der Zuckerlösungen etwas zu. — Werthe, die von jenen MARIGNAC's etwas abweichen, gab JELINEK an (1886):

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $g =$ | 0 | 16,6 | 31,6 | 44,9 | 57,3 | 68,0 |
| $s =$ | 1,0000 | 1,0685 | 1,1370 | 1,2055 | 1,2740 | 1,3425 |
| $c =$ | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,5 |

Die specifische Wärme einer heissen 90 procentigen Zuckerlösung fand er sogar 2,5 mal geringer als die des Wassers (Z. B. 19, 82).

Curin (Ö. 23, 988) berechnete auf Grund der Angaben von Kopp und Marignac eine Tabelle für die specifische Wärme von Zuckerlösungen, der nachstehende Zahlen entnommen sind (*Br* bedeutet Grade Brix, *K* die specifische Wärme nach Kopp, *M* jene nach Marignac):

| *Br* | *K* | *M* | *Br* | *K* | *M* | *Br* | *K* | *M* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,9934 | 0,994 | 35 | 0,7697 | 0,797 | 70 | 0,5394 | 0,594 |
| 5 | 0,9671 | 0,971 | 40 | 0,7368 | 0,768 | 75 | 0,5064 | 0,565 |
| 10 | 0,9342 | 0,942 | 45 | 0,7039 | 0,739 | 80 | 0,4736 | 0,536 |
| 15 | 0,9013 | 0,917 | 50 | 0,6710 | 0,710 | 85 | 0,4407 | 0,507 |
| 20 | 0,8684 | 0,884 | 55 | 0,6381 | 0,681 | 90 | 0,4078 | 0,478 |
| 25 | 0,8355 | 0,855 | 60 | 0,6052 | 0,652 | 95 | 0,3749 | 0,449 |
| 30 | 0,8026 | 0,826 | 65 | 0,5723 | 0,623 | 99 | 0,3486 | 0,426 |

Die Ergebnisse beider Zahlenreihen stimmen nicht genügend mit einander überein, was nach Curin vielleicht auf die Differenzen der Temperaturen zurückzuführen ist; für die wahrscheinlicheren hält dieser Forscher die niedrigeren Werthe (nach Kopp).

Das Wärmeleitungsvermögen concentrirter Zuckerlösungen wächst nach Lubbock (S. C. 25, 61; Chz. 17, R. 46) mit steigender Temperatur; dagegen nimmt der Wärmetransmissions-Coëfficient mit steigender Concentration ab (Claassen, Z. 43, 259, Jelinek. Z. B. 19, 82). — Von der mit 100 bezeichneten gesammten Wärmeausstrahlung eines Argandbrenners lässt, nach Melloni, eine 9,21 mm dicke Schicht concentrirter Zuckerlösung nur 12 Proc. hindurchgehen.

Die Verbrennungswärme des Rohrzuckers bestimmte zuerst Rechenberg (J. fabr. II, 22, 1) erhielt jedoch bedeutend zu hohe Resultate. Bezeichnet man die Verbrennungswärme bei constantem Volum in cal. für 1 g mit *A*, in Cal. für 1 g-Molecül mit *B*, die bei constantem Drucke in Cal. für 1 g-Mol. mit *C*, und die Bildungswärme in Cal. mit *D*, so fanden:

| *A* | *B* | *C* | *D* | |
|---|---|---|---|---|
| 3866,0 | 1322,2 | 1322,2 | 564,8 | (Stohmann, Z. Ph. 2, 31) |
| 3921,0 | 1341,0 | 1341,0 | 546,0 | (Gibson, Z. Ph. 10, 413) |
| 3955,2 | 1352,7 | 1352,7 | 534,3 | (Stohmann und Langbein, J. pr. II, 45, 305) |
| 3959,0 | 1354,0 | 1354,0 | 533,0 | (Danilewsky, Pf. 36, 230) |
| 3961,7 | 1355,0 | 1355,0 | 532,0 | (Berthelot und Vieille, A. ch. VI. 10, 459) |
| 4001,0 | 1368,3 | 1368,3 | 518,7 | (Rubner, B. 21, 265). |

Die Inversionswärme des Rohrzuckers beträgt, nach STOHMANN und LANGBEIN (a. a. O.) + 3,1 Cal.

Optisches Verhalten. Die bereits von SEEBECK (1816) beobachtete Einwirkung des Zuckers auf das polarisirte Licht, wurde 1819 durch BIOT (Mém. 2, 41 und 13, 118) zur Grundlage der optischen Saccharimetrie erhoben, indem er die specifische Rotation des Zuckers bestimmte, und hierbei überhaupt diesen Begriff zum ersten Male in die Wissenschaft einführte. Unter Voraussetzung der Unveränderlichkeit der Rotation haben sodann zahlreiche Forscher Untersuchungen über diesen Hauptpunkt des Systemes angestellt, und folgende Werthe für $\alpha_D$ angegeben:

| | $c$ | $\alpha_D$ | |
|---|---|---|---|
| ARNDTSEN . . . . . . . | 47,276 | 67,33 | A. ch. III, 54, 403 |
| GIRARD und LUYNES . . | 16,350 | 67,31 | C. r. 80, 1354 |
| BERTHELOT . . . . . . | — | 67,26 | A. ch. III, 46, 176 |
| PÉLIGOT . . . . . . . . | — | 67,18 | C. r. 89, 918 |
| CALDERON . . . . . . . | 9,986 | 67,12 | C. r. 83, 393 |
| „ . . . . . . . | 19,971 | 67,08 | C. r. 83, 393 |
| KRECKE . . . . . . . . | 16,470 | 67,02 | Z. 22, 344 |
| ARNDTSEN . . . . . . . | 77,394 | 67,02 | a. a. O. |
| OUDEMANS . . . . . . . | 5,877 | 66,90 | P. 148, 350 |
| ARNDTSEN . . . . . . . | 33,891 | 66,86 | a. a. O. |
| STEFAN . . . . . . . . | 21,608 | 66,75 | W. 52, 486 |
| GUNNING . . . . . . . . | — | 66,60 | N. Z. 21, 339 |
| TUCHSCHMID . . . . . . | 27,441 | 66,48 | J. pr. II, 2, 235 |
| WILD . . . . . . . . . | 30,276 | 66,42 | Z. 16, 408 |
| ANDREWS . . . . . . . | 26,010 | 66,40 | S. ind. 34, 499 |
| MATEGCZEK . . . . . . | — | 66,38 | Ö. 5, 35 |
| STEFAN . . . . . . . . | 33,762 | 66,37 | a. a. O. |
| DUBOSCQ . . . . . . . | 16,350 | 66,27 | J. fabr. 7, 14 |
| STEFAN . . . . . . . . | 10,375 | 66,12 | a. a. O. |
| WEISS . . . . . . . . . | 14,570 | 66,04 | W. 69, 162 |
| WEISS . . . . . . . . . | 30,090 | 65,98 | W. 69, 162 |
| LEBAIGUE . . . . . . . | — | 65,87 | Mon. III, 12, 1107. |

Sowohl BIOT (Mém. 13, 125) als ARNDTSEN (C. r. 42, 738) hatten bei Anwendung verschieden concentrirter Zuckerlösungen eine Inconstanz des Drehungswinkels wahrgenommen, dieselbe jedoch Versuchsfenlern zugeschrieben; erst den Untersuchungen von TOLLENS (B. 10, 1043; Z. 27, 1033; 28, 895) und von SCHMITZ (B. 10, 1414; Z. 26, 887) blieb daher der Nachweis vorbehalten, dass auch der Rohrzucker eine constante specifische Drehung nicht besitzt, sondern dass letztere, obwohl nur in geringem Grade, mit steigender Verdünnung zunimmt.

TOLLENS untersuchte 17 Lösungen, von denen die concentrirteste, 69,2144 Gewichtsproc. Zucker enthaltend, $\alpha_D^{20} = +65,490^0$, die verdünnteste, mit 3,8202 Gewichtsprocenten, $\alpha_D^{20} = +66,803^0$ ergab. Aus seinen Versuchen leiten sich, zur Berechnung der specifischen Drehung beliebiger Lösungen, folgende Interpolationsformeln ab, in denen $p$ den Procentgehalt an Zucker, $q$ den an Wasser bedeutet:

a) für Lösungen von 18 bis 69 Proc. Zucker:

$$\alpha_D^{20} = 66,386 + 0,015035\, p - 0,0003986\, p^2$$
$$\alpha_D^{20} = 63,904 + 0,064686\, q - 0,0003986\, q^2$$

b) für Lösungen mit 4 bis 18 Proc. Zucker:

$$\alpha_D^{20} = 66,810 - 0,015553\, p - 0,000052462\, p^2$$
$$\alpha_D^{20} = 64,730 + 0,026045\, q - 0,000052462\, q^2.$$

SCHMITZ bestimmte die specifische Drehung von acht Lösungen, deren concentrirteste, mit $c = 85,5432$, die Drehung $\alpha_D^{20} = +65,620^0$, und deren verdünnteste, mit $c = 1,343$, die Drehung $\alpha_D^{20} = +66,802^0$ zeigte; aus seinen Bestimmungen ergiebt sich die Formel:

$$\alpha_D^{20} = 64,156 + 0,051596\, q - 0,00028052\, q^2.$$

Die specifische Rotation des wasserfreien Zuckers beträgt daher nach TOLLENS $\alpha_D = +63,903^0$, nach SCHMITZ $\alpha_D = +64,156^0$.

Die oben angeführten Formeln von TOLLENS beziehen das specifische Gewicht der Lösungen bei 17,5° C., auf Wasser von 4° C.; bezieht man dasselbe auf Wasser von gleichfalls 17,5° C., so ist:

$$p = 5 - 18;\ \alpha_D^{20} = 66,727 - 0,015534\, p - 0,000052396\, p^2$$
$$p = 18 - 69;\ \alpha_D^{20} = 66,303 + 0,015016\, p - 0,0003981\, p^2.$$

Bezieht man das specifische Gewicht der Lösung bei 20° auf Wasser von 17,5°, so erhält man nach SCHMITZ:

$$c = 10 - 86;\ \alpha_D^{20} = 66,452 - 0,0012362\, c - 0,00011704\, c^2$$
$$c = 3 - 28;\ \alpha_D^{20} = 66,639 - 0,020820\, c - 0,00034603\, c^2$$
$$c = 3 - 28;\ \alpha_D^{20} = 66,541 - 0,0084153\, c.$$

Nach LANDOLT (B. 21, 196) berechnet sich auf Grund der Versuche von SCHMITZ und von TOLLENS, je nachdem man wahre oder MOHR'sche ccm in Betracht zieht (also auf Wasser von 4° oder 17,5° zurückgeht) für $c < 30$:

$$\alpha_D^{20} = 66,669 - 0,009545\, c, \text{ bezw. } \alpha_D^{20} = 66,820 - 0,00957\, c.$$

Unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der specifischen Rotation laut SCHMITZ's Bestimmungen, hat man, wenn $\alpha$ der beobachtete Drehungswinkel ist:

$$c = 0{,}75063\ \alpha + 0{,}0000766\ \alpha^2.$$

Aus diesen LANDOLT'schen Formeln ergiebt sich, für wahre bezw. MOHR'sche ccm:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| bei $c =$ | 6 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | im Mittel |
| $\alpha =$ | 66,62; | 66,58; | 66,53; | 66,48; | 66,43; | 66,38; | $\alpha_D^{20} = 66{,}50^0$ |
| bzw. $\alpha =$ | 66,78; | 66,73; | 66,68; | 66,63; | 66,58; | 66,54; | $\alpha_D^{20} = 66{,}65^0$. |

KAUDERS (Ö. 16, 646) fand, mit Hinsicht auf MOHR'sche ccm:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| bei $c =$ | 2 | 5 | 10 | 15 | 16,315 | 24,123 | 31,016 |
| $\alpha =$ | 66,666; | 66,500; | 66,455; | 66,400; | 66,400; | 66,326; | 66,256, |

im Mittel also $\alpha_D^{20} = 66{,}429$.

SEYFFART (P. II, 41, 113; Z. 40, 855) ermittelte folgende Werthe:

$p = 0{,}5$ bis 15 Proc.; $\alpha_D^{15} = 67{,}557 - \dfrac{0{,}8754\ p}{1{,}9867 + p}$

$p = 15$ bis 40 Proc.; $\alpha_D^{15} = 66{,}94 - 0{,}01\ p$

$p = 40$ bis 70 Proc.; $\alpha_D^{15} = 66{,}749 + 0{,}006476\,p - 0{,}00029524\,p^2$.

Nach NASINI und VILLAVECCHIA (G. 22, 1; Ö. 21, 58) hat man:

$p = 3$ bis 65; $\alpha_D^{20} = 66{,}438 + 0{,}010312\ p - 0{,}00035449\ p^2$

$q = 35$ bis 97; $\alpha_D^{20} = 63{,}924 + 0{,}060586\ q - 0{,}00035449\ q^2$,

wonach die Rotation des wasserfreien Zuckers $\alpha_D^{20} = 63{,}924^0$ beträgt, was mit der Zahl von SCHMITZ, $\alpha_D^{20} = 64{,}156^0$, bestens übereinstimmt.

HESSE (A. 176, 97) drückte seine Beobachtungen durch die Formel aus:

$c = 0$ bis 10; $\alpha_D = 68{,}65 - 0{,}828\ c + 0{,}115415\ c^2 - 0{,}0054167\ c^3$.

Dieser gemäss müsste, nach TOLLENS (B. 17, 1751; Z. 32, 986) $\alpha_D$ mit wachsender Verdünnung nicht unbedeutend steigen, während besondere Versuchsreihen für $p = 1$ bis 10 ein solches Verhalten nicht erkennen lassen. Als Maximalwerth, bei $p = 18{,}8598$, ergab sich $\alpha_D^{20} = 66{,}528^0$; bei $p = 0$ (ideeller Grenzfall) ist, der eingangs erwähnten TOLLENS'schen Formel nach, $\alpha_D^{20} = 66{,}386^0$, bei $p = 10$ $\alpha_D^{20} = 66{,}496^0$, bei $p = 37{,}7196$ $\alpha_D^{20} = 66{,}386^0$, bei $p = 100$ (ideeller Grenzfall) $\alpha_D^{20} = 63{,}903^0$.

Auch nach PRIBRAM (B. 20, 1848) folgt die TOLLENS'sche Formel, von $p = 70$ bis $p = 18{,}86$ abwärts, genau dem all-

mählichen Ansteigen der Rotation, ergiebt jedoch von da ab, für noch geringere Concentrationen, wieder kleinere Zahlen, nämlich z. B.:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| für $p =$ | 70 | 60 | 50 | 40 | 25 | 18,26 | 10 | 5 |
| $\alpha_D^{20} =$ | 64,485 | 65,853 | 66,141 | 66,349 | 66,513 | 66,528 | 66,496 | 66,451 |

Diese Abnahme der Rotation ist aber auch in der That vorhanden, ja sie ist sogar noch etwas grösser, als die Formel dieses voraussehen lässt:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| für $p =$ | 3,6589 | 2,0536 | 1,0131 | 0,3201 | 0,2222 | |
| $\alpha_D^{20} =$ | 66,531 | 66,382 | 66,002 | 65,415 | 65,213 | (beobachtet) |
| $\alpha_D^{20} =$ | 66,436 | 66,415 | 66,401 | 66,391 | 66,389 | (berechnet). |

Für $p = 0{,}2$ bis 4 wäre hiernach $\alpha_D^{20} = 64{,}262 - 0{,}6063\,p + 2{,}346\,p^2$, und es zeigt sich also, dass auch bei so starken Verdünnungen keine Constanz der Rotation eintritt, sondern dass fortwährende Zu- und Abnahmen der Drehung stattfinden, die vermuthlich dem specifischen Einflusse des Lösungsmittels zuzuschreiben sind.

Entgegen Tollens und Pribram fanden Nasini und Villavecchia (a. a. O.), dass die Rotation mit steigender Verdünnung fortwährend zunimmt, und zwar von einem gewissen Punkte an sehr rasch:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| für $c =$ | 1,2588 | 1,2378 | 1,2083 | 1,0129 | 0,8255 |
| ist $\alpha_D^{20} =$ | 66,604 | 66,716 | 66,855 | 67,096 | 67,250 |
| für $c =$ | 0,6631 | 0,5985 | 0,5880 | 0,3350 | |
| ist $\alpha_D^{20} =$ | 67,370 | 67,562 | 67,983 | 68,241. | |

Für diese verdünnten Lösungen gilt die Gleichung

$$\alpha_D^{20} = 69{,}962 - 4{,}86958\,p + 1{,}86415\,p^2,$$

während sich eine Gleichung, die für hohe und niedrige Concentrationen genügen soll, mit drei Constanten nicht aufstellen lässt.

Die Ursache der Differenzen, die Tollens und Pribram sowie Nasini und Villavecchia beobachteten, ist bisher nicht aufgeklärt; zwischen $c = 1{,}2588$ und $c = 2{,}9756$, innerhalb welchen Intervalles letztere Forscher keinen Versuch anstellten, müsste, falls deren Resultate zutreffen, die Curve, welche den Zusammenhang von Concentration und Rotation darstellt, offenbar einen Knick oder einen Wendepunkt haben (Wolfbauer, Ö. 21. 82).

Für den Werth $\alpha_j$ liegen folgende Beobachtungen vor:

$p = 25;\ \alpha_j = +72{,}92^0$ }
$p = 50;\ \alpha_j = +62{,}61^0$ } BIOT (Mém. 13, 118)
$p = 65;\ \alpha_j = +70{,}59^0$ }
$c = 10$ bis $20;\ \alpha_j = +73{,}20^0$ CALDERON (C. r. 83, 393)
$\alpha_j = +73{,}80^0$ ALLEN (N. 42, 177)
$\alpha_j = +73{,}80^0$ O'SULLIVAN (Z. 42, 687)
$\alpha_j = +73{,}84^0$ DUBRUNFAUT (C. r. 42, 901).

Aus dem Verhältnisse $\alpha_D : \alpha_j$, das für wässerige Zuckerlösungen nach WEISS (W. 69, 157) 1 : 1,049, nach CALDERON (C. r. 83, 393; Z. 26, 759) 1 : 1,090, nach MONTGOLFIER (Bl. 22, 489) 1 : 1,290 beträgt, und je nach der angewandten Lichtquelle variirt (HÖLZER, B. 15, 1932), berechnet sich ferner, wenn man $\alpha_D = +66{,}5^0$ setzt:

$\alpha_j = +68{,}76^0$ nach WEISS (bei Gaslicht)
$\alpha_j = +68{,}65^0$ nach HÖLZER (bei Lampenlicht)
$\alpha_j = +72{,}48^0$ nach CALDERON
$\alpha_j = +75{,}08^0$ nach MONTGOLFIER
$\alpha_j = +77.15^0$ nach HÖLZER (bei Tageslicht).

Die specifische Drehung für die verschiedenen Strahlen des Spectrums wurde zuerst von ARNDTSEN (A. ch. III, 54, 403) für Lösungen von 30 bis 60 Proc., und von STEFAN (W. 52, 486) für Lösungen von 10 bis 30 Proc. Zucker bestimmt:

| Bezeichnung der Linie: | *A* | *a* | *B* | *C* | *D* | *E* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wellenlänge nach ANGSTRÖM: | 760,1 | 718,4 | 686,7 | 656,2 | 589,2 | 526,9 |
| Werthe von STEFAN: | 38,47 | 43,32 | 47,56 | 52,70 | 66,41 | 84,56 |
| Werthe von ARNDTSEN: | — | — | — | 53,41 | 67,07 | 85,41 |

| Bezeichnung der Linie: | *b* | *F* | *e* | *G* | *H* |
|---|---|---|---|---|---|
| Wellenlänge nach ANGSTRÖM: | 517,2 | 486,1 | 438,3 | 430,7 | 396,8 |
| Werthe von STEFAN: | 87,88 | 101,18 | — | 131,96 | 157,06 |
| Werthe von ARNDTSEN: | 88,56 | 111,38 | 126,33 | — | — |

Die STEFAN'schen Zahlen lassen sich durch die Gleichung $[\alpha] = \frac{2538}{\lambda^2} - 5{,}58$ wiedergeben, wobei die Wellenlänge $\lambda$ in Zehntausendsteln des Millimeters zu nehmen ist.

Nach SEYFFART (P. II, 41, 113; Z. 45, 855) sind jedoch die Resultate von STEFAN ungenau, weil derselbe die Rotationsdispersion des Zuckers nicht scharf genug bestimmte; er fand nämlich für Zucker fast genau dieselben Constanten wie für Quarz:

| Linie . . . | $B$ | $C$ | $D$ | $E$ | $F$ | $G$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Quarz . . | 1 | 1,11 | 1,39 | 1,77 | 2,10 | 2,72 |
| Zucker . . | 1 | 1,11 | 1,40 | 1,78 | 2,13 | 2,77 |
| (Zucker . . | 0,715 | 0,797 | 1,000 | 1,271 | 1,521 | 1,978), |

und erklärte daraufhin die Rotationsdispersion beider für identisch, was indessen, wie schon DEGENER (Z. 32, 642) wahrnahm, bei concentrirten Lösungen, namentlich im Blau und Violett keineswegs zutrifft.

SEYFFART zeigte, dass der Dispersion, die, entgegen einer Angabe von BARBIER und ROUX (Bl. III, 3, 419) von der Temperatur, der Concentration, und von der Beschaffenheit und dem Brechungsexponenten des Lösungsmittels vollkommen unabhängig ist, nachstehende Zahlenwerthe zukommen:

| Spectral-Linie: | $H\alpha = C$ | $Na = D$ | $Tl$ | $H\beta = E$ | $Sr$ | $H\gamma = F$ | $Rb$ v. $II$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wellenlänge in Millionensteln mm: | 656,7 | 589,3 | 535,0 | 486,2 | 460,7 | 434,1 | 420,4 |
| Dispersion: | 0,7947 | 1,0000 | 1,2310 | 1,5161 | 1,7072 | 1,9488 | 2,0940. |

und bestimmte für die Constanten der BOLTZMANN'schen Gleichung $[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$, welche das Rotations-Dispersions-Verhältniss für beliebige Wellenlängen zu berechnen gestattet, die Grössen $A = \frac{2,160357}{10^5}$ und $B = \frac{5,472672}{10^{13}}$. Er ermittelte ferner für die Natriumlinie $Na = D$, bei 15° C., für Zuckerlösungen von 0,2 bis 70 Proc. folgende, auf den luftleeren Raum und auf Wasser von 4° C. bezogen, wahre specifische Drehungen:

| Proc. Zucker | Drehung | Proc. Zucker | Drehung | Proc. Zucker | Drehung | Proc. Zucker | Drehung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 | 67,87 | 5 | 66,93 | 25 | 66,69 | 50 | 66,34 |
| 0,5 | 67,40 | 7,5 | 66,86 | 30 | 66,64 | 55 | 66,21 |
| 1 | 67,22 | 10 | 66,82 | 35 | 66,59 | 60 | 66,07 |
| 2 | 67,10 | 20 | 66,78 | 40 | 66,53 | 65 | 65,92 |
| 3 | 67,03 | 21 | 66,74 | 45 | 66,45 | 70 | 65,76 |

Von diesen Rotationen, und von den obigen Dispersionsconstanten ausgehend, ergeben sich, nach SEYFFART, folgende wahre Drehungswinkel (bezogen auf den luftleeren Raum und auf Wasser von 4° C., bei $t = 15°$) für die sieben von ihm benutzten Spectrallinien:

| Proc. Zucker: | 0,2 | 0,5 | 1 | 2 | 5 | 10 | 20 | 37 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Hα* . . . . . | 53,94 | 53,56 | 53,42 | 53,32 | 53,19 | 53,12 | 53,04 | 52,90 | 52,72 |
| *Na* . . . . . | 67,87 | 67,40 | 67,22 | 67,10 | 66,93 | 66,82 | 66,74 | 66,57 | 66,34 |
| *Tl* . . . . . | 83,55 | 82,97 | 82,75 | 82,60 | 82,39 | 82,26 | 82,16 | 81,95 | 81,66 |
| *Hβ* . . . . . | 102,90 | 102,19 | 101,91 | 101,73 | 101,47 | 101,31 | 101,08 | 100,93 | 100,58 |
| *Sr* . . . . . | 115,87 | 115,07 | 114,76 | 114,55 | 114,26 | 114,08 | 113,94 | 113,65 | 113,26 |
| *Hγ* . . . . . | 132,27 | 131,35 | 131,00 | 130,76 | 130,43 | 130,22 | 130,06 | 129,73 | 129,28 |
| *Rb* . . . . . | 142,12 | 141,14 | 140,76 | 140,51 | 140,15 | 139,92 | 139,75 | 139,40 | 138,92 |

Die Berechnung der specifischen Drehung $\alpha_D$ für beliebige Concentrationen geschieht nach folgenden Formeln: bilden die Gewichtsprocente Zucker die Coordinaten $x$, und die Drehungswinkel $\alpha_D$ die Abscissen $y$, so ist die Linie zwischen 0,5 bis 15 Proc. eine Hyperbel,

$$y = a + \frac{b.x}{c + x},$$

wobei $a = 67,5575$, $b = -0,87539$, $c = 1,8967$; zwischen 15 bis 40 Proc. ist sie eine Gerade, $y = a + b.x$, wobei $a = 66,94$, $b = -0,01$; zwischen 40 bis 70 Proc. ist sie eine Parabel, $y = a + b.x + c.x^2$, wobei $a = 66,7493$, $b = 0,006475$, $c = -0,00029524$. Die mit Hülfe dieser Zahlen aufgestellten allgemeinen Gleichungen SEYFFART's, sind schon weiter oben angeführt worden; es ist bemerkenswerth, dass sie zwar für $\alpha_D$ auch bei grossen Verdünnungen fortwährend steigende Rotationen ergeben, einen Knick oder Wendepunkt jedoch, wie die Curve von NASINI und VILLAVECCHIA einen solchen besitzt, nicht andeuten.

LANDOLT und RIMBACH (B. 27, 2872; Z. 44, 973) fanden, bei Anwendung AUER'schen Gasglühlichtes und sogen. Strahlenfilter, als Drehungswinkel einer 1 mm dicken Quarzplatte für gelbes Licht $\alpha = 21,49^0$, welcher Werth zu dem, von SORET und SARASIN (C. r. 95, 637) für die FRAUNHOFER'sche Linie $D$ bestimmten, $\alpha_1 = 21,71^0$, im Verhältnisse $\frac{\alpha_1}{\alpha} = 1,0102$ steht; ähnliche, 1,0114 bis 1,0907 betragende Zahlen ergeben sich für die übrigen Farben, und mittelst dieser Factoren können daher für Quarz, und für Substanzen von gleichem Dispersionsvermögen, die nach der Strahlenfilter-Methode ermittelten Werthe auf die den FRAUNHOFER'schen Linien entsprechenden umgerechnet werden. Für eine 20procentige Zuckerlösung, in 100 ccm von 20° C. 21,693 g Rohrzucker enthaltend ($Z$), ergab sich nun, gegenüber einer Quarzplatte von 1 mm Dicke ($Q$), das Verhältniss der Drehungswinkel $Z:Q$ wie folgt:

| | roth | gelb | grün | hellblau | dunkelblau |
|---|---|---|---|---|---|
| *Z* . . . . | 22,42 | 28,57 | 35,92 | 43,26 | 52,12 |
| *Q* . . . . | 16,78 | 21,49 | 26,85 | 32,39 | 39,05 |
| *Z*:*Q* . . | 1,336 | 1,329 | 1,338 | 1,336 | 1,335. |

Das Dispersionsvermögen beider Körper ist also nahezu das nämliche, und die für Quarz bestimmten, oben erwähnten Factoren dürfen demnach auch hier zur Umrechnung dienen. Diese führt zu nachstehenden specifischen Drehungen für die FRAUNHOFER'schen Linien *C* bis *G*, die sich den Werthen von ARNDTSEN, STEFAN, und SEYFFART anschliessen:

| | *C* | *D* | *E* | *F* | *G* |
|---|---|---|---|---|---|
| LANDOLT . . . . | 53,29 | 66,49 | 84,87 | 100,79 | 130,96 |
| RIMBACH . . . . | 53,12 | 66,49 | 84,81 | 101,30 | 132,14 |
| SEYFFART . . . . | 53,12 | 66,77 | 84,92 | 101,23 | 132,36 |
| STEFAN . . . . . | 52,70 | 66,41 | 84,56 | 101,18 | 131,96 |
| ARNDTSEN . . . . | 53,41 | 67,07 | 85,41 | 101,38 | — |

Bei der Benutzung von Zirkonlicht ergeben sich analoge Zahlen, die auch mit jenen für Natriumlicht gut übereinstimmen, falls dieses, gemäss LIPPICH's Vorschrift (W. 99, 695) mit Kaliumbichromat und Uranosulfatlösung gereinigt wird; ohne eine solche Reinigung liefert das Natriumlicht stets etwas höhere Ergebnisse.

Die Temperatur sollte nach DUBRUNFAUT (A. ch. II, 18, 201) das Drehungsvermögen des Rohrzuckers etwas beeinflussen, und zwar zwischen 0 bis 80° es für jeden Grad C. um 0,000232° vermindern; nach ANDREWS (S. ind. 34, 497) ist aber die Veränderung, zwischen 0 bis 40°, und bei $p = 14$ bis 25, für 1° C. nur 0,000171°, und allgemein hat man $\alpha_D^t = \alpha_D^{20^\circ} - 0.000114 (t - 20)$. MITSCHERLICH, BERTHELOT, TUCHSCHMID (J. pr. II, 2, 245; Z. 20, 649), HESSE (A. 176, 97), WACHTEL (Ö. 7, 42), und insbesondere SEYFFART (a. a. O.), konnten eine Einwirkung der Temperatur überhaupt nicht wahrnehmen; Letzterer fand z. B. für eine Lösung mit $p = 20$, die Drehungen für alle sieben Spectrallinien bei $t = 65^\circ$ genau ebenso gross wie bei $t = 15^\circ$.

Durch die Einwirkung des Stromes eines RUHMKORFF'schen Elektromagneten soll die Rotation des Zuckers erhöht werden (JEGOROFF, B. 3, 990); Näheres über den Verlauf dieser Erscheinung ist jedoch nicht bekannt.

Den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Höhe der Drehung untersuchte TOLLENS (B. 13, 2287; Z. 31, 136); für eine 10 procentige Lösung betrug $\alpha_D^{20^\circ}$:

in Wasser . . . . . . . . . . . . . . . . + 66,667°
in 1 Thl. Wasser + 3 Thln. Alkohol . . . . . . + 66,827°
in 1 Thl. Wasser + 3 Thln. Methylalkohol . . . + 68,628°
in 1 Thl. Wasser + 3 Thln. Aceton . . . . . . + 67,396°
in Wasser + Isopropylalkohol etwas weniger als + 66,667°.

Isopropylalkohol vermindert also die Rotation ein wenig, Aceton und Methylalkohol erhöhen sie merklich; letzteres fand auch GUNNING (Bl. Belg. 4, 318; N. Z. 21, 339); jedenfalls handelt es sich hierbei um eine sogen. Massenwirkung, indem die Structur der activen Molecüle durch die Gegenwart der inactiven in irgendwelcher Weise verändert wird (PRIBRAM, B. 22, 6). In alkoholischer Lösung, nach CLAASSEN (Z. 40, 392; D. Z. 15, 395) besonders in sehr alkoholreicher (80 Proc. und mehr), ist die Drehung des Zuckers etwas grösser als in wässeriger, doch sind die Differenzen so gering (0,1 bis 0,15°), dass sie innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegen; möglicherweise beruhen sie zumeist nur auf einer, namentlich in der Wärme schwer zu vermeidenden, geringen Schichtenbildung im Polarisationsrohre, denn JODIN (A. 166, 69), OUDEMANS (A. 168, 69), HESSE (A. 176, 97), SICKEL (Z. 27, 787; 29, 692), SCHEIBLER (Z. 29, 258), PETERMANN (N. Z. 19, 192), und SEYFFART (N. Z. 3, 9; Z. 40, 855) beobachteten bei der Untersuchung verdünnterer Lösungen solche Unterschiede überhaupt nicht. Auch in Glycerinlösungen zeigt der Zucker, nach SEYFFART, genau die nämliche Rotation wie in wässerigen.

Ueber die Beeinflussung des Drehungsvermögens des Zuckers durch die Gegenwart anderer, optisch inactiver Substanzen, liegen eine ziemlich grosse Anzahl von Untersuchungen vor.

Schwefelsäure scheint die Rotation etwas zu erhöhen; HESSE (A. 176, 97) erhielt in einer Lösung von 1 Mol. Zucker und 1 Mol. Schwefelsäure in 100 ccm Wasser, wobei selbstverständlich jede Zersetzung sorgfältig vermieden war, bei $c = 6$ und $t = 15°$, $\alpha_D = +66,67°$.

Dass die Alkalien und deren Carbonate, sowie der Aetzkalk, die Drehung des Zuckers vermindern, fanden bereits DUBRUNFAUT (C. r. 33, 500) und MICHAELIS (Z. 1, 487); dem Baryt und Strontian sprach DUBRUNFAUT irrthümlicherweise eine analoge Wirkung ab. Genauere Zahlen stellten jedoch erst BODENBENDER (Z. 15, 167) für die Erdkalien, und SOSTMANN (Z. 16, 172) für die Alkalien fest.

Mit Bezug auf saccharimetrische Bestimmungen war als Menge des Zuckers, deren Drehung durch 1 Thl. Kalk aufgehoben

wird, angegeben worden: 0,47 Thle. von MAUMENÉ, 0,64 von JODIN (Z. 14, 367), 0,79 von DUBRUNFAUT (a. a. O.), 1,22 von STAMMER (Z. 11, 477), 1,25 von MICHAELIS (a. a. O.), und 1,120 von BODENBENDER (Z. 15, 167). Die Verschiedenheit dieser Zahlen ist nach PELLET (Bl. 28, 250) in der Nichtberücksichtigung der Concentration begründet, denn in Zucker-Lösungen mit $c = 5,4$ bezw. $c = 17,3$ hebt 1 g Aetzkalk die Drehung von 0,7 bezw. 1,0 g Zusatz auf, und nach MÜNTZ (Z. 26, 737) hat man für reine Zuckerlösung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| bei $c = 10$, mit | 0,409 g = 0,25 Mol. | Kalk | $\alpha_D = +64,9^\circ$ |
| „ „ „ | 0,818 g = 0,50 „ | „ | $\alpha_D = +61,3^\circ$ |
| „ „ „ | 1,637 g = 1,00 „ | „ | $\alpha_D = +56,9^\circ$ |
| „ „ „ | 3,274 g = 2,00 „ | „ | $\alpha_D = +51,8^\circ$ |

1 Thl. Strontian hebt, nach BODENBENDER, die Drehung von 0,597 Thln. Zucker, 1 Thl. Baryt die von 0,426 Thln. Zucker auf; PELLET fand, dass in Zuckerlösungen mit $c = 5,4$ bezw. $c = 17,3$ der Zusatz von 1 g Baryumoxyd die Rotation von 0,190 bezw. 0,430 g Zucker verdeckt.

Für die Alkalien und deren Carbonate ermittelte SOSTMANN (a. a. O.) Folgendes:

| | bei $c = 20$ — 25 | bei $c = 10$ | bei $c = 5$ |
|---|---|---|---|
| 1 Thl. Aetznatron verdeckt Thle. Zucker | 1,217 | 0,907 | 0,450 |
| 1 „ Aetzkali „ „ „ | 0,918 | 0,650 | 0,426 |
| 1 „ Soda „ „ „ | 0,254 | 0,093 | — |
| 1 „ Pottasche „ „ „ | 0,185 | 0,143 | — |

Nach PELLET hebt in Zuckerlösungen von $c = 5,4$ bezw. $c = 17,3$ der Zusatz von

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 g Aetzkali die Drehung von | 0,170 | bezw. | 0,500 g | Zucker auf |
| 1 g Aetznatron die „ „ | 0,140 | „ | 0,450 g | „ „ |
| 1 g Soda „ „ „ | 0,040 | „ | 0,132 g | „ „ |
| 1 g Pottasche „ „ „ | 0,044 | „ | 0,065 g | „ „ |

Für Zuckerlösungen mit $p = 10$ und $p = 20$ beträgt die specifische Drehung nach MÜNTZ (Z. 26, 736), bei Zusatz von 2,5 g wasserfreier Soda auf 100 ccm + 65,2 und 65,3°, bei Zusatz von 5 g + 63,8 und 63,7°, bei Zusatz von 10 g + 62,1 und 62,6°, bei Zusatz von 15 g + 60,4 und 59,8°, und bei Zusatz von 20 g + 58,5 und 58,1°. HESSE (A. 176, 97) fand, dass eine Lösung, die auf 1 Mol. Zucker 1 Mol. Natriumoxyd ($Na_2O$) enthielt, bei $c = 5$ und $t = 15^\circ$ die Drehung $\alpha_D = +66^\circ$ zeigte. Nach THOMSEN (B. 14, 1647) sinkt die Rotation von Lösungen

in denen auf 1 Mol. Zucker 1 Mol. Natriumhydroxyd ($NaOH$) vorhanden ist, mit steigender Concentration erst rasch, dann langsamer, und zwar für $c = 2$, 131 bis 53,77 von $\alpha_D = +63{,}49^0$ bis $\alpha_D = +58{,}64^0$; allgemein hat man

$$\alpha_D = 56{,}84 + 0{,}011359\, q + 0{,}00039954\, q^2,$$

wobei $q$ die Wassermenge in Procenten bedeutet; durch Zusatz von mehr als 1 Mol. Natriumhydroxyd auf 1 Mol. Zucker wird, wie schon DUBRUNFAUT wahrnahm, die Drehung nicht mehr weiter vermindert.

Von Ammoniak und Ammoniumcarbonat heben, nach PELLET, Zusätze von je 1 g, in Zuckerlösungen mit $c = 5{,}4$ bezw. $c = 17{,}3$, die Drehung von 0,073 und 0,085, bezw. von 0,040 und 0,067 g Zucker auf. In concentrirter Lösung angewandt, erhöht aber das Ammoniak die Rotation des Zuckers (OST, N. Z. 9, 41); löst man reinen Zucker statt in Wasser in je 100 ccm Ammoniakflüssigkeit mit 8, 14, 16, und 24 Proc. Ammoniak, und polarisirt im 200 mm-Rohre, so findet man folgende Ablesungen:

| | $p = 26{,}048$ | $p = 13{,}024$ | $p = 2{,}6048$ | $p = 0{,}52096$ |
|---|---|---|---|---|
| bei 8 Proc. Ammoniak | 100,0° | 50,0° | 10,0° | 2,0° |
| „ 14 „ „ | 100,0° | 50,0° | 10,0° | 2,0° |
| „ 16 „ „ | 100,7° | 50,5° | 10,1° | 2,0° |
| „ 24 „ „ | 102,3° | 50,8° | 10,1° | 2,1° |

Von organischen Basen ist nur das Pyridin untersucht, das die Rotation des Zuckers in geringem Grade vermindert (HERZFELD, Z. 37, 889).

Neutralisirt man die, freie Alkalien oder Aetzkalk enthaltenden Zuckerlösungen mit Essigsäure, so wird die ursprüngliche Drehung fast vollkommen wieder hergestellt (DUBRUNFAUT; VENTZKE, Z. 6, 317; DESOR, Ö. 8, 934); die Neutralisation mittelst Kohlensäure genügt bei Gegenwart freier Alkalien nicht (MICHAELIS, Z. 1, 487), weil die Carbonate derselben die Rotation des Zuckers gleichfalls vermindern, wenn auch in geringerem Grade.

In alkoholischen Lösungen tritt die Wirkung der freien Alkalien und ihrer Carbonate schon bei kleineren Zusätzen derselben, und bei schwächerer Concentration, merklich hervor (HERLES, Z. B. 14, 427).

Die Acetate und Citrate der Alkalien schwächen nach SACHS und BARBIERI (S. B. 12, 143) das Drehungsvermögen des Zuckers, Zusatz freier Essigsäure hebt aber diesen Einfluss wieder auf (PELLET und PASQUIER, J. fabr. 18, 33; SACHS, Z. 34, 1017).

Degener stellte diese Beobachtungen als völlig irrthümlich hin (Z. 36, 555), Herles (Z. B. 14, 344) dagegen nahm ebenfalls in Gegenwart von Acetaten eine Abnahme der Polarisation wahr, wenngleich eine viel geringere, als die durch äquivalente Mengen freier Basen verursachte.

Die Sulfate und Phosphate der Alkalien und des Magnesiums setzen die Rotation des Zuckers ebenfalls herab; in Lösungen mit $c = 5{,}4$ und $c = 17{,}3$ verdeckt z. B. 1 g Natriumphosphat die Drehung von 0,016 bezw. 0,036 g Zucker (Pellet, Bl. 28, 250; Motten, Ö. 7, 180). Die Nitrate des Kaliums und Natriums sollen nach Gravier (Bl. Ass. 10, 351), selbst wenn man 50 Thle. derselben auf 100 Thle. Zucker zusetzt, die Polarisation nicht verändern, und zwar weder in wässeriger noch in alkoholischer Lösung; Herles fand hingegen (Z. B. 14, 344), dass eine Verminderung eintritt, die mit der Menge des Salzes und der Concentration der Lösung zunimmt, so dass z. B. eine Lösung von 26,048 g Zucker in 100 ccm, bei Zugabe von 3,6, 6,1, 12,2, und 18,2 ccm Normal-Natriumnitratlösung, statt $+ 100^0$ nur 99,88, 99,84, 99,73 und 99,62° ergiebt.

Borsaure, diborsaure und parawolframsaure Salze zeigen in verdünnten Lösungen keinerlei Einwirkung (Klein, C. r. 99, 144; Lambert, C. r. 108, 1016), in höherer Concentration angewandt wirkt aber der Borax stark vermindernd (Müntz, J. fabr. 17. 25; Z. 26, 735); setzt man je 100 ccm Zuckerlösung von 5, 10 und 20 Proc. steigende Mengen von wasserfreiem Borax zu, so ergeben sich nachstehende specifische Drehungen:

| g Borax | $p = 5$ | $p = 10$ | $p = 20^0$ |
|---|---|---|---|
| 0,5 | — | 65,9 | — |
| 1 | 64,7 | 65,0 | — |
| 2 | 62,7 | 63,5 | — |
| 3 | 62,1 | 62,5 | 64,2 |
| 4 | — | 61,6 | — |
| 5 | 60,8 | 61,1 | 63,0 |
| 7 | — | — | 62,2 |
| 7,5 | — | 60,5 | — |

Bleiessig bringt in wässeriger Lösung, selbst bei Zusatz von 25 g auf 100 ccm, oder von 1 Vol. auf 1 Vol. Zuckerlösung, keine Veränderung der Rotation hervor (Müntz, a. a. O.; Weisberg, S. B. 16, 407), wohl aber, und schon bei relativ geringer Menge, in alkoholischer Lösung, namentlich in concentrirter und an Alkohol reicher (Hermann und Tollens, Z. 35, 480); die An-

nahme von PELLET (S. B. 16, 229; 17, 323), dass der Bleiessig hierbei allein durch seine Alkalität wirke, ist irrig, wie schon sein Verhalten in wässeriger Lösung, sowie die analogen Eigenschaften des neutralen (sauer reagirenden) Bleiacetates zeigen, vielmehr handelt es sich um die Entstehung gewisser Mengen Bleisaccharat (s. dieses), das in Alkohol unlöslich ist (WEISBERG, S. B. 16, 162 und 407). Dass Zucker-Lösungen, namentlich alkoholische, die freie Alkalien, Alkali-Chloride und -Nitrate, und dergl. Salze enthalten, auf Zusatz von Bleiessig einen merklichen Rückgang der Polarisation zeigen, erklärt sich zum Theil durch die, in Gegenwart von Alkalien besonders leicht erfolgende Ausfällung von Zucker in Form von Bleisaccharat, zum Theil aber durch die Umsetzung des Bleiessigs mit jenen Salzen, wobei Alkaliacetate in Lösung gehen, und die Drehung des Zuckers herabdrücken (WEISBERG, a. a. O.; PELLET, J. fabr. 30, 22; GRAVIER, Bl. Ass. 10, 351; HERLES, Z. B. 14, 344 und 427).

Die Wirkung des Chlornatriums und des Natriumsulfates untersuchte MÜNTZ (Z. 26, 376), und fand die Abnahme der Drehung annähernd proportional der Menge des anwesenden Salzes, und die Grösse der Rotation des Zuckers in einer Salzlösung von constanter Zusammensetzung so gut wie unabhängig vom Verhältnisse zwischen Zucker und Salz; je 100 ccm Zuckerlösung von 5, 10 und 20 Proc., mit steigenden Mengen Chlornatrium versetzt, zeigten z. B. folgende specifische Drehungen:

| g Chlornatrium | $p = 5$ | $p = 10$ | $p = 20$ |
|---|---|---|---|
| 2,5 | — | 66,7 | 67,7 |
| 5 | 66,1 | 66,2 | 66,3 |
| 10 | 65,3 | 65,3 | 65,6 |
| 20 | 63,8 | 63,7 | 61,0 |
| 25 | — | 62,8 | — |

Aus einigen Versuchen von BODENBENDER und STEFFENS (Z. 31, 808) erhellt ebenfalls der Einfluss der Concentration auf die Verminderung des Drehungsvermögens durch eine Anzahl von Salzen:

| | Zucker | Salz | Wasser | Polarisation | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|
| Chlorkalium | 5 | 1 | 94 | 4,987 | 0,013 |
| | 10 | 2 | 88 | 9,856 | 0,144 |
| | 20 | 4 | 76 | 19,869 | 0,131 |
| Chlornatrium | 5 | 1 | 94 | 4,969 | 0,131 |
| | 10 | 2 | 88 | 9,853 | 0,147 |
| | 20 | 4 | 76 | 19,586 | 0,414 |

| | Zucker | Salz | Wasser | Polarisation | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|
| Chlorbaryum . . . . . | 5 | 1 | 94 | 4,952 | 0,048 |
| | 10 | 2 | 88 | 9,944 | 0,056 |
| | 20 | 4 | 76 | 19,402 | 0,598 |
| Magnesiumsulfat . . . . | 5 | 1 | 94 | 4,995 | 0,005 |
| | 10 | 2 | 88 | 9,890 | 0,109 |
| | 20 | 4 | 76 | 19,880 | 0,120 |
| Natriumphosphat . . . . | 5 | 1 | 94 | 4,958 | 0,042 |
| | 10 | 2 | 88 | 9,933 | 0,067 |
| | 20 | 4 | 76 | 19,689 | 0,311 |
| Kaliumcarbonat . . . . | 5 | 1 | 94 | 4,927 | 0,073 |
| | 10 | 2 | 88 | 9,730 | 0,270 |
| | 20 | 4 | 76 | 19,300 | 0,700 |
| Natriumcarbonat . . . . | 5 | 1 | 94 | 4,910 | 0,090 |
| | 10 | 2 | 88 | 9,711 | 0,289 |
| | 20 | 4 | 76 | 19,173 | 0,827 |
| „ . . . . | 5 | 0,5 | 94,5 | 4,955 | 0,045 |
| | 10 | 1,0 | 89,0 | 9,815 | 0,185 |
| | 20 | 2,0 | 78,0 | 19,598 | 0,402 |
| „ . . . . | 5 | 0,25 | 94,75 | 4,931 | 0,069 |
| | 10 | 0,50 | 89,50 | 9,846 | 0,154 |
| | 20 | 1,00 | 79,00 | 19,726 | 0,274 |

In umfassenderer Weise erforschte dieses Problem FARNSTEINER (B. 23, 3570; Z. 41, 168), und zwar zunächst für die Gruppe der Alkali- und Erdalkali-Chloride. Ergiebt 1 Thl. Zucker nebst 10 Thln. Wasser und 1 Thl. Salz die Drehung $\alpha_1$, und 1 Thl. Zucker nebst 10 Thln. Wasser, ohne Salzzusatz, die Drehung $\alpha_2$, so ist $\alpha_2 - \alpha_1 = D_s$ die Depression durch $s$ Thle. Salz, und $M_s . D_s$ die moleculare Depression, wenn $M_s$ das Moleculargewicht des Salzes bezeichnet. Für Lösungen, die Zucker und Wasser in constantem Verhältnisse (1:8,643), daneben aber steigende Mengen Salze enthalten, findet man bei 17,5°:

| | $\alpha_D^{17,5}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $BaCl_2$ | $SrCl_2$ | $CaCl_2$ | $MgCl_2$ |
| Auf 1 Thl. Zucker 1 Thl. Salz . . . | 66,27 | 65,72 | 65,32 | 65,20 |
| „ 1 „ „ 2 „ „ . . . | 66,10 | 65,90 | 64,20 | 63,87 |
| „ 1 „ „ 3 „ „ . . . | — | 64,20 | 63,40 | 62,57 |
| „ 1 „ „ 4 „ „ . . . | — | 63,70 | — | 61,43 |

| | $D_s$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $BaCl_2$ | $SrCl_2$ | $CaCl_2$ | $MgCl_2$ |
| Auf 1 Thl. Zucker 1 Thl. Salz . . . | 0,47 | 1,02 | 1,42 | 1,54 |
| „ 1 „ „ 2 „ „ . . . | 0,64 | 1,84 | 2,54 | 2,87 |
| „ 1 „ „ 3 „ „ . . . | — | 2,54 | 3,34 | 4,17 |
| „ 1 „ „ 4 „ „ . . . | — | 3,04 | — | 5,31 |

| | $M_s . D_s$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $BaCl_2$ | $SrCl_2$ | $CaCl_2$ | $MgCl_2$ |
| Auf 1 Thl. Zucker 1 Thl. Salz . . . | 95 | 161 | 158 | 145 |
| „ 1 „ „ 2 „ „ . . . | 133 | 291 | 282 | 270 |
| „ 1 „ „ 3 „ „ . . . | — | 401 | 371 | 392 |
| „ 1 „ „ 4 „ „ . . . | — | 480 | — | 499 |

Die Depressionen für gleiche Salzmengen sind also um so grösser, je geringer das Moleculargewicht des Salzes ist, so dass man sehr annähernd $M_s . D_s$ = Const., und die Depression umgekehrt proportional dem Moleculargewichte setzen kann. Diese Regelmässigkeit gilt auch für verschiedene Concentrationen der Zuckerlösung; in folgender Tafel bedeutet $A$ die Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil Zucker, $B$ die specifische Rotation $\alpha_D$ des Zuckers in den salzfreien Lösungen, $C$ die Gewichtstheile Salz auf 1 Gewichtstheil Zucker, $D$ die Rotation $\alpha_D$ der salzhaltigen Lösung, $E$ die Depression für die laut Spalte $C$ vorhandenen Salzmengen, $F$ die auf einen Gewichtstheil jedes Salzes berechnete Depression, und $G$ die Molecular-Depression:

| A | B | C | D | E | F | G |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 66,60 | 1,030 $BaCl_2$ | 65,95 | 0,65 | 0,63 | 131 |
| | | 1,096 $SrCl_2$ | 64,12 | 2,48 | 2,27 | 358 |
| | | 0,996 $CaCl_2$ | 63,52 | 3,08 | 3,12 | 346 |
| | | 1,230 $MgCl_2$ | 62,17 | 4,43 | 3,60 | 342 |
| 4 | 66,65 | 1,030 $BaCl_2$ | 66,02 | 0,63 | 1,61 | 127 |
| | | 1,096 $SrCl_2$ | 64,58 | 2,07 | 1,89 | 298 |
| | | 0,996 $CaCl_2$ | 63,97 | 2,68 | 2,69 | 299 |
| | | 1,230 $MgCl_2$ | 63,05 | 3,60 | 2,93 | 278 |
| 5 | 66,67 | 1,030 $BaCl_2$ | 66,10 | 0,57 | 0,55 | 114 |
| | | 1,096 $SrCl_2$ | 65,10 | 1,67 | 1,52 | 240 |
| | | 0,996 $CaCl_2$ | 64,42 | 2,25 | 2,27 | 252 |
| | | 1,230 $MgCl_2$ | 63,70 | 2,97 | 2,41 | 237 |
| 6 | 66,70 | 1,030 $BaCl_2$ | 66,15 | 0,55 | 0,53 | 110 |
| | | 1,096 $SrCl_2$ | 65,25 | 1,45 | 1,32 | 208 |
| | | 0,996 $CaCl_2$ | 64,85 | 1,85 | 1,86 | 207 |
| | | 1,230 $MgCl_2$ | 64,22 | 2,48 | 2,02 | 192 |
| 10 | 66,75 | 1,030 $BaCl_2$ | 66,35 | 0,40 | 0,39 | 81 |
| | | 1,096 $SrCl_2$ | 65,85 | 0,90 | 0,82 | 129 |
| | | 1,230 $MgCl_2$ | 65,30 | 1,45 | 1,18 | 112 |

Für die Chloride des Kaliums, des Natriums, und auch des Lithiums ergeben sich ganz analoge Resultate. Für Lösungen mit dem constanten Verhältnisse Zucker : Wasser = 1:8,643, findet man bei 17,5°:

| | $\alpha_D^{17,5}$ KCl | $\alpha_D^{17,5}$ NaCl | $D_s$ KCl | $D_s$ NaCl | $D_s.M_s$ KCl | $D_s.M_s$ NaCl |
|---|---|---|---|---|---|---|
| auf 1 Thl. Zucker 1 Thl. Salz . . . | 65,50 | 65,08 | 1,24 | 1,66 | 92 | 97 |
| „ 1 „ „ 2 „ „ . . . | 64,52 | 63,72 | 2,22 | 3,02 | 165 | 176 |
| „ 1 „ „ 3 „ „ . . . | 63,60 | 62,40 | 3,14 | 4,34 | 234 | 253 |

und für verschiedene Concentrationen der Zuckerlösung (Bezeichnung wie oben):

| *A* | *B* | *C* | *D* | *E* | *F* | *G* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 66,60 | 1,083 KCl | 63,55 | 3,05 | 2,82 | 210 |
| | | 1,004 NaCl | 62,47 | 4,13 | 4,12 | 241 |
| | | 1,008 LiCl | 61,57 | 5,13 | 4,98 | 211 |
| 5 | 66,65 | 1,083 KCl | 64,55 | 2,10 | 1,94 | 144 |
| | | 1,004 NaCl | 63,80 | 2,85 | 2,48 | 165 |
| | | 1,008 LiCl | 63,18 | 3,47 | 3,44 | 146 |

Diese Beziehungen bestehen jedoch nur für die Chloride der nämlichen, nicht auch für die der verschiedenen Gruppen unter einander, denn ausser von der Grösse, ist die Depression jedenfalls auch von der chemischen Natur des Salzmolecüles abhängig.

Untersucht man die specifische Drehung des Zuckers in Salzlösungen, bei denen das Verhältniss von Salz zu Wasser constant ist, so findet man (der Angabe von Müntz entsprechend) innerhalb weiter Grenzen $\alpha_D$ unabhängig von der Menge des Zuckers, und zwar gleichgültig welches der oben erwähnten Salze man anwendet. So z. B. zeigte 1 Thl. Zucker, in 0,987 bezw. 18,677 Thln. 8,82 procentiger Chlormagnesiumlösung gelöst $\alpha_D = 64,89$ bezw. $65,30^0$; desgleichen 1 Thl. Zucker, in 0,935 bezw. 29,418 Thln. 31,79 procentiger Chlormagnesiumlösung gelöst $\alpha_D = 61,56$ bezw. $61,25^0$.

Die Verminderung der Drehung des Zuckers durch die genannten Chloride ist aber keine, den letzteren allgemein und unbedingt zukommende Eigenschaft; so z. B. bewirkt, nach Farnsteiner, steigender Zusatz von Chlorcalcium zu einer gegebenen Zuckerlösung, von einer gewissen Grenze an wieder beträchtliche Erhöhung der Rotation, während die specifischen Gewichte in stetiger Weise zunehmen. Für eine Lösung von 1 Thl. Zucker in 8,643 Thln. Wasser betrug z. B. die specifische Drehung bei Zusatz von:

| | |
|---|---|
| 0,955 Thln. Chlorcalcium . . . . | 65,41 |
| 1,719 „ „ . . . . | 64,50 |
| 2,753 „ „ . . . . | 63,50 |
| 2,998 „ „ . . . . | 63,41 |

| | | |
|---|---|---|
| 3,646 | Thln. Chlorcalcium . . . . | 63,23 |
| 4,195 | „ „ . . . . | 63,45 |
| 5,356 | „ „ . . . . | 65,66 |
| 5,676 | „ „ . . . . | 66,35 |
| 5,987 | „ „ . . . . | 67,88 |

Doppelbrechung zeigt der Rohrzucker in Lösung nicht (KUNDT, P. II, 13, 110). Die Brechungsquotienten wässeriger Zuckerlösungen bei $t = 22,26^0$ und $p = 10$, 20 und 30, bestimmte OBERMAYER (W. 61, 797; Z. 21, 25) für die sieben FRAUNHOFER'schen Linien $B$ bis $H_1$:

| Proc. Zucker = | 0 | 10 | 20 | 30 |
|---|---|---|---|---|
| $B$ | 1,33032 | 1,34495 | 1,36085 | 1,37800 |
| $C$ | 1,33102 | 1,34568 | 1,36160 | 1,37878 |
| $D$ | 1,33282 | 1,36354 | 1,36354 | 1,38680 |
| $E$ | 1,33503 | 1,34989 | 1,36594 | 1,38327 |
| $F$ | 1,33699 | 1,35185 | 1,36798 | 1,38538 |
| $G$ | 1,34050 | 1,35541 | 1,37167 | 1,38923 |
| $H_1$ | 1,34339 | 1,35846 | 1,37486 | 1,39251 |

STROHMER (Ö. 12, 925; 13, 185) stellte folgende Tabelle über die Beziehungen zwischen dem gewichtsprocentischen Zuckergehalte ($A$), dem specifischen Gewichte bei $17,5^0$ ($B$), und dem Brechungsexponenten $n_D$ bei $17,5^0$ ($C$), für reine wässerige Lösungen auf:

| $A$ | $B$ | $C$ |
|---|---|---|
| 1 | 1,0040 | 1,3355 |
| 5 | 1,0200 | 1,3407 |
| 10 | 1,0404 | 1,3474 |
| 15 | 1,0614 | 1,3542 |
| 20 | 1,0832 | 1,3614 |
| 25 | 1,1059 | 1,3688 |
| 30 | 1,1295 | 1,3765 |
| 35 | 1,1540 | 1,3845 |
| 40 | 1,1794 | 1,3928 |
| 45 | 1,2057 | 1,4015 |
| 50 | 1,2329 | 1,4105 |

Allgemein hat man: $C = 1,00698 + 0,32717\,B$, oder, da $B = \frac{100\,D}{D\,(100 - A) + A}$ (worin $D$ die Dichte des Zuckers bei $17,5^0$, $= 1,580468$ bedeutet), $C = 1,00698 + \frac{32,717}{D\,(100 - A) + A}$.
Eine Zuckerlösung vom spec. Gewicht 1,1059 zeigt bei $17,5^0$ C. $n_D = 1,3688$, bei $21,2^0$ C. $n_D = 1,3681$, so dass also für $1^0$ C. der Brechungsexponent nur etwa 0,0002 zu- oder abnimmt.

Bezeichnet man mit $v$ das Volum einer Zuckerlösung die 1 Gramm-Molecül Zucker enthält, mit $\Delta_n$ die Differenz der Brechungsquotienten dieser Lösung und des reinen Wassers, und mit $v\ \Delta_n$ die moleculare Brechungsänderung, so ist für $v = 16$, 52, 384 und 709, $100 . v\ \Delta_n = 4{,}93$, 4,99, 4,97 und 5,03, d. h. man kann diese Grösse als constant betrachten (HALLWACHS, P. II 47, 380; 53, 1 und 14). Auch nach KANONNIKOFF ist das specifische, sowie das moleculare Brechungsvermögen von der Concentration der Lösung und von der Natur des Lösungsmittels unabhängig, und kann daher für jede Substanz aus den Eigenschaften ihrer Lösungen abgeleitet werden; für Zucker ist dasselbe 119.93 und in der That ergeben verschiedene Lösungen fast übereinstimmend:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Proc. Zucker . . . | 8,70 | 11,48 | 15,00 | 20,30 |
| $\frac{n_\alpha - 1}{d}$ . . . . . . | 0,3509 | 0,3541 | 0,3500 | 0,3493 |
| $\frac{P . n_\alpha - 1}{d}$ . . . . . | 120,00 | 120,17 | 119,70 | 119,40, |

also die nämliche Zahl (B. 16, 950 und 3047; N. Z. 10, 215; J. pr. II, 31, 348 und 356).

Zwischen den Veränderungen des Brechungsvermögens und der beim Auflösen des Zuckers in Wasser stattfindenden Contraction scheint, soweit dies die beobachteten sehr kleinen Differenzen zu beurtheilen gestatten, die von PULFRICH (Z. Ph. 4, 561) aufgestellte Beziehung zu gelten: $\frac{N - N_v}{N} = \alpha \cdot \frac{D - D_v}{D}$, wobei $D$ und $N$ die beobachteten, $D_v$ und $N_v$ die berechneten Werthe für Dichte und Brechung bedeuten, und $\alpha$ eine Constante ist. (BUCHKREMER, Z. Ph. 6, 164 und 180.)

Die Grössen des Drehungswinkels $\alpha$ und des Brechungswinkels $\varphi$ im Minimum der Ablenkung sind, für die gleiche Lichtart, nach KANONNIKOFF durch die Gleichung $\alpha = A . \varphi + B$ verbunden, und die Constanten $A$ und $B$ stehen zu $\alpha$ in der Beziehung $\alpha = 5{,}6\ A = 0{,}238\ B$; der Quotient

$$\frac{B}{A} = \frac{\frac{\alpha}{0{,}238}}{\frac{\alpha}{5{,}6}} = \frac{5{,}600}{0{,}238} = 23{,}50,$$

ist von der Natur des gelösten Stoffes unabhängig und für alle Zuckerarten der nämliche, verändert sich aber mit der Beschaffenheit des Lösungsmittels. Aus $A$ und $B$ kann man daher $\alpha_D$ berechnen, ohne die Concentration der untersuchten Lösungen zu

beachten, und findet für Zucker $\alpha_D = + 64{,}17^0$, welcher Werth mit jenem von TOLLENS, SCHMITZ, NASINI und VILLAVECCHIA bestens übereinstimmt (Z. Ph. 4, 482 und 6, 88; B. 23, R. 318; Centr. 91, 5).

Das specifische Dispersionsvermögen, d. h. das Verhältniss der zweiten Constante *B* der bekannten Gleichung CAUCHY's zur Dichte der Zuckerlösung, beträgt nach BARBIER und ROUX (C. r. 110, 457) 0,340.

Ein charakteristisches Absorptionsspectrum zeigen Zuckerlösungen nicht (SORET, C. r. 97, 314); nach HARTLEY (N. 54, 270) sind sie für violette und ultraviolette Strahlen ausserordentlich durchlässig.

### 3. Verhalten beim Erhitzen und bei der trockenen Destillation.

Verhalten beim Erhitzen; optisch neutraler Zucker. Nach BERTHELOT und nach MOTTEN (Ö. 7, 179) wird Zucker beim Erwärmen auf 100 bis 110° selbst binnen 136 Stunden nicht verändert, sofern dies in genügend trockener Atmosphäre geschieht. Nach MAUMENÉ soll schon bei Anwesenheit geringer Spuren Wasser Zersetzung, unter Bildung eines caramelartigen Körpers $C_7H_4O_2$ (?), eintreten, und zugleich, infolge Absorption von Sauerstoff, eine Gewichtszunahme bemerklich werden; HERZFELD fand jedoch diese Angaben nicht zutreffend (Z. 43, 136 und 141), und wies nach, dass auch durch Eintrocknen von Zuckerlösungen dargestellter Zucker ohne jede Veränderung 56 Stunden lang an der Luft weiter getrocknet werden kann.

Der Schmelzpunkt des Zuckers liegt nach BERZELIUS (P. I, 47, 321) bei 160°, nach PÉLIGOT (A. ch. III, 67, 113) bei 180°. Erhitzt man Zucker möglichst rasch auf 160°, und erhält ihn nach dem Schmelzen noch kurze Zeit genau bei dieser Temperatur, so zerfällt er, ohne Gewichtsverlust, nach der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5,$$

in Traubenzucker und Lävulosan (GÉLIS, A. ch. III, 57, 234).

Beim langsamen Erhitzen auf 160° schmilzt der Zucker unzersetzt zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem amorphen Glase erstarrt, das nach einiger Zeit wieder krystallinisch und undurchsichtig wird (BRACONNOT, A. ch. II, 16, 427); zieht man aber die geschmolzene Masse bei 38°, wo sie noch zähe ist, zu Fäden aus, so werden diese spontan krystallinisch,

und die Temperatur steigt bis 80° (Dumas; Graham; Erdmann, Z. 5, 501). In ähnlicher Weise entsteht aus einer, bei 140° concentrirten Zuckerlösung, bei langsamem Erkalten, amorpher, glasiger Zucker; rührt man aber die Masse um, so tritt, unter starker Erhitzung, Verdampfung des Wassers ein, und man erhält ein krystallinisches Pulver (Flourens, C. r. 83, 150; Weitz, Ö. 8, 405). Der amorphe Zucker löst sich in Wasser und Alkohol leichter als der krystallisirte, und zwar nach Wiedemann und Lüdecking (P. II, 25, 145) unter positiver Wärmetönung; über den Verlauf des Lösungsvorganges, gemäss Wulff's Beobachtungen (Z. 37, 918), ist schon weiter oben berichtet worden. Der geschmolzene Zucker ist ein sehr schlechter Elektricitätsleiter (Faraday); sein specifisches Gewicht ist nach Biot 1,5092, nach Graham 1,5090, nach Brix 1,5078, seine specifische Wärme 0,342 (Kopp, A. Spl. 3, 122), seine Capillaritätsconstante $\alpha^2 = 8{,}58$ (Quincke, P. I, 135, 621). Während krystallisirter Zucker auf das polarisirte Licht keinerlei Einwirkung ausübt, besitzt der amorphe Zucker, wie Biot fand (Mém. 13, 118), auch im festen Zustande, in Platten gegossen, Rechtsdrehung, und zwar ist diese desto grösser, je vollkommener es gelingt, den Eintritt von Zersetzungen zu vermeiden. Für die feste Masse ist, nach Biot (a. a. O.) $\alpha_j = +42{,}45^0$, nach Tollens (B. 10, 1413) $\alpha_D = +46{,}909^0$, während bei längerem Schmelzen nur mehr $\alpha_D = +35$ bis $+38^0$ nach Gélis, und $\alpha_D = +26{,}67^0$ nach Hesse (A. 192, 161) gefunden wird. Für die wässerige Lösung der nämlichen Masse beobachtete Biot bei $p = 50$ $\alpha_j = +42{,}45$ bis $+44{,}34$, Tollens bei $p = 10$ $\alpha_D = +48{,}001^0$, und Hesse bei $p = 15$ $\alpha_D^{15} = +45{,}81^0$. Diese Uebereinstimmung der Drehungen des festen und des gelösten amorphen Zuckers betrachtet Wulff (Z. 37, 918) als eine Hauptstütze seiner Ansicht, dass der Rohrzucker in wässeriger Lösung überhaupt nur im amorphen Zustande vorhanden sei.

Lässt man klaren, aber tief roth gefärbten amorphen Zucker wieder allmählich krystallinisch werden, so hellt sich mit fortschreitender Trübung seine Farbe auf, und wird zuletzt milchweiss mit nur ganz geringem röthlichen Scheine; eine solche Abschwächung der Färbung tritt übrigens bei trüben Körpern häufig ein (Retgers, Z. Ph. 12, 589).

Erhitzt man Zucker (100 Thle.) mit etwas Wasser (5 Thln.) langsam auf 150°, und lässt dann allmählich abkühlen, so erhält man ein durchscheinendes, von kleinen Krystallen durchsetztes

Glas; bei rascher Abkühlung entsteht eine fast ungefärbte, von zahllosen feinen Sprüngen durchsetzte Masse vom spec. Gewicht 1,666, die etwas Invertzucker enthält. Erhitzt man dieselbe langsam auf 100°, so wird sie anfangs durchsichtig, dann aber plötzlich wieder undurchsichtig, wobei die Temperatur um 6 bis 10° steigt; diese Masse, einmal erkaltet, ist noch bei 126° fest und wird nicht mehr durchsichtig. Erwärmt man aber das anfangs erwähnte Glas längere Zeit auf 160°, so verschwindet, ungefähr von 130° an, nach und nach die Rotation, und man erhält schliesslich einen farblosen durchsichtigen Zucker, der bis 50 Proc. der angewandten Zuckermenge beträgt, FEHLING'sche Lösung kräftig reducirt, aber keinerlei Drehungsvermögen besitzt (MORIN, C. r. 86, 1033). Derselbe wurde bereits von BERZELIUS und MITSCHERLICH (J. pharm. III, 4, 216) durch langsames Erhitzen von Zucker mit wenig Wasser auf 165° dargestellt (siehe weiter unten), und entsteht nach MAUMENÉ's, von anderen Chemikern nicht bestätigt gefundenen Versuchen (C. r. 59, 1008; Bl. 36, 652), auch beim anhaltenden Kochen einer Lösung von gleichen Theilen Zucker und Silbernitrat (siehe weiter unten). MAUMENÉ erhielt ihn hierbei in Gestalt eines dicken, weissen, optisch inactiven Syrupes, der FEHLING'sche Lösung nicht direct, sondern erst nach dem Kochen mit verdünnten Säuren reducirte (J. fabr. 28, 48; Z. 38, 57); HERZFELD hingegen, der seine Gegenwart unter den sogenannten Ueberhitzungsproducten des Zuckers annimmt, schreibt ihm ein unmittelbares starkes Reductionsvermögen zu (Z. 38, 570; 40, 266). Nach LEPLAY endlich (Bl. Ass. 3, 166) zeigt der optisch inactive Zucker an sich kein Reductionsvermögen, erleidet aber langsam schon durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Wärme, und besonders in Gegenwart starker Alkalien, eine mehr oder minder tiefgehende Zersetzung, als deren Producte, neben hochpolarisirenden, nicht näher untersuchten Substanzen, zwei weitere Zuckerarten auftreten, deren eine unmittelbar, die andere aber erst nach dem Kochen mit verdünnten Säuren reducirt. Dieser optisch neutrale Zucker soll häufig in Rübenzuckermelassen vorhanden sein, und in deren Lösung zurückbleiben, wenn man diese mit Bleiessig klärt, und dann den Zucker genau als Baryumsaccharat (siehe weiter unten) ausfällt; durch überschüssiges Barythydrat wird er aber selbst mit niedergeschlagen. LEPLAY glaubt, durch diese Mittheilungen über das Vorkommen des inactiven Zuckers und seiner Zersetzungsproducte, die Widersprüche über

die Natur und namentlich über das Reductionsvermögen dieses Körpers aufgeklärt zu haben; leider sind aber seine Angaben, oder mindestens seine Schlussfolgerungen, so ungenau und unzureichend, dass sie vielmehr selbst erst der Aufklärung bedürfen.

Müntz (C. r. 82, 210; 88, 150) beobachtete reichliche Mengen optisch inactiven Zuckers in getrocknetem Zuckerrohre, und die Manna der Musa superba soll, wie Hooper angiebt (Chz. 14, R. 343), sogar zu 82,3 Proc. aus demselben bestehen. Unterwirft man, nach Müntz und Aubin (A. ch. V. 10, 553), die Lösung des optisch inactiven Zuckers einer theilweisen Vergährung, so tritt bald ein gewisses Drehungsvermögen hervor, und ebenso wird die wässerige, inactive Lösung des Zuckers auf Zusatz von Borax oder Natriumsulfat rechtsdrehend, auf Zusatz von Soda linksdrehend. Durch Reduction mittelst Natriumamalgam wurde gewöhnlicher, optisch activer Mannit erhalten; eine Zerlegung des Zuckers in Traubenzucker und Fruktose gelang jedoch nicht. Müntz und Aubin sind deshalb geneigt anzunehmen, dass der Rohrzucker zunächst, z. B. wenn er nur mit der geringen Menge Wasser, welche nach der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\ C_6H_{12}O_6$$

zur Inversion erforderlich ist, auf 150 bis 160° erhitzt wird, zwar 1 Mol. Wasser aufnimmt, jedoch noch nicht in seine beiden Bestandtheile zerfällt, sondern zunächst in eine labile, wenig beständige Zwischenform übergeht; die Bindung könnten dabei die Carbonyle

```
|          |
C=O      O=C
|          |
```

der Aldehyd- bezw. Keton-Gruppe vermitteln, etwa nach dem Schema

```
|  /O—O\  |
C———————C ,
|         |
```

und für deren Vorhandensein spräche auch die Beobachtung Guignet's (C. r. 109, 528), dass ammoniakalische Kupfersulfatlösung nicht, wie beim Traubenzucker, eine Fällung bewirkt, letzterer also noch nicht in freiem Zustande gegenwärtig sein kann. Immerhin bleiben diese Annahmen durchaus hypothetischer Natur.

Nach HORSIN-DÉON (J. fabr. 20, 37; Z. 29, 970) ist das Auftreten des optisch inactiven Zuckers lediglich davon abhängig, dass dem Rohrzucker nicht mehr Wasser geboten wird, als er zur Aufnahme eines Molecüles bedarf; dieser Bedingung lässt sich aber nicht nur durch Erhitzen des Zuckers mit Wasser, sondern auch auf andere Weise Genüge leisten. Bringt man z. B. in kochenden absoluten Alkohol, der etwas Salzsäure enthält, 100 g Zucker und 5,263 g Wasser, so tritt rasch Inversion ein, und der neu gebildete Zucker besitzt keine Drehung. Verdampft man die genau neutralisirte alkoholische Lösung möglichst rasch im Vacuum, so erhält man eine farblose Masse, die, in Wasser gelöst, keine Rotation zeigt, dagegen FEHLING'sche Lösung kräftig reducirt, und mit dem durch Schmelzen von Rohrzucker gewonnenen Producte vollkommen identisch ist; da der Traubenzucker in absolut alkoholischen Lösungen, nach HORSIN-DÉON andauernd die Drehung der Birotation zeigt (nach DUBRUNFAUT + 106°), während die Drehung der Fruktose auch in alkoholischen Lösungen — 106° beträgt, so erklärt sich daraus die optische Inactivität dieses Zuckers.

BORNTRAEGER ist der Ansicht (Z. ang. 1889, 539), dass der optisch-inactive Zucker HORSIN-DÉON's keine besondere Zuckerart, sondern nichts Anderes als wasserfreier Invertzucker sei, bei dessen Auflösung in Wasser die Birotation der d-Glykose die Linksdrehung der Fruktose anfangs beinahe aufhebe, während späterhin diese Wirkung allmählich verschwinde. Einen ähnlichen, optisch fast inactiven (ganz schwach rechtsdrehenden) Zucker erhielt auch WOHL (B. 23, 2088) bei einstündigem Schmelzen von höchstconcentrirter 92,6 procentiger Rohrzuckerlösung mit 0,01 Thl. Salzsäure bei 105 bis 110°, als gelbliche, bonbonähnliche, stark hygroskopische Masse, und schon 1859 beobachtete MICHAELIS beim Aufbewahren schwach feuchten Zuckers die anfängliche Entstehung eines optisch-inactiven Zuckers, der dann durch weitere Wasseraufnahme in Invertzucker überging (Z. 9, 12). Die Richtigkeit dieser Angabe wird durch die Wahrnehmungen von HORSIN-DÉON völlig bestätigt (a. a. O.); wird nämlich der optisch-inactive Zucker mit Wasser gekocht, in Wasser diffundirt, oder auch nur längere Zeit mit Wasser stehen gelassen, so geht er, im ersten Falle rasch, in den beiden letzteren allmählich, in gewöhnlichen Invertzucker über, der die, dieser Zuckerart zukommende Rotation, und das normale Reductionsvermögen gegen Kupferlösung besitzt; umgekehrt wird, durch Fällen einer Lösung

von Invertzucker in starkem Alkohol mit Aether, ein weisser Niederschlag erhalten, der FEHLING'sche Lösung ebenso wie Invertzucker reducirt, aber optisch inactiv ist, und durch Kochen mit Wasser wieder in Invertzucker zurückverwandelt werden kann.

Ueber das Auftreten eines optisch-inactiven Zuckers in den Producten der Colonialzucker-Fabrikation haben MÜNTZ (C. r. 82, 517; Z. 26, 402), GIRARD und LABORDE (C. r. 82, 214; Z. 26, 399), MORIN (C. r. 85, 802; Z. 28, 355), GUNNING (Z. 25, 369 und 467; 27, 895), HALSE (Z. 28, 735), GAYON (C. r. 87, 407; Z. 28, 907), und mehrere andere Forscher, einen lange andauernden Streit geführt, dessen Ergebnisse LIPPMANN 1882 dahin zusammenfasste, dass ein solcher Zucker allerdings existire, dass aber die Bedingungen, unter denen er sich bilde, eine Constanz seiner Eigenschaften von vornherein unwahrscheinlich machten; da nämlich der sogenannte „optisch-inactive“ Zucker nichts weiter als in Zersetzung befindlicher Rohrzucker sei, so lasse sich voraussehen, dass er aus wechselnden Mengen von wahrem inactivem Zucker, von Invertzucker, und von Zwischenproducten dieser beiden Zuckerarten bestehen werde, welche letzteren je nach der seit Beginn der Zersetzung verstrichenen Zeit, verschiedene Drehung besitzen müssen. Es sei daher leicht erklärlich, dass die Eigenschaften, und besonders die Rotation des sogenannten „inactiven Zuckers“ fast von jedem Untersuchenden anders befunden worden seien, dass dagegen GUNNING (a. a. O.) und MEISSL (Z. 29, 1034) in vielen Fällen seine Identität mit gewöhnlichem Invertzucker (nach optischem Verhalten und Reductionsvermögen) direct nachweisen konnten, sowie dass HORSIN-DÉON (a. a. O.) den „inactiven Zucker“ aller von ihm geprüften Colonialzucker, mittelst Dialyse durch Pergamentpapier in gewöhnlichen Invertzucker umzuwandeln vermochte.

Die seither bekannt gewordenen Untersuchungen haben die Richtigkeit dieser Anschauung durchaus bestätigt. Zunächst wies WINTER nach (Z. 38, 787 und 784), dass das Zuckerrohr und seine Blätter Fruktose und Invertzucker nicht enthalten, sondern nur Traubenzucker, und zwar optisch-activen. Der in den Colonialzuckern vorhandene reducirende Zucker ist daher ein Gemisch von Traubenzucker und Invertzucker, und letzterer kann nur bei der Fabrikation, beim Lagern, und beim Transportiren des (zumeist sauer reagirenden) Rohzuckers, aus diesem entstanden sein (WINTER, a. a. O.; MEHNE, Z. 38, 755). Da nun der Invertzucker selbst, DEGENER's Beobachtungen nach (Z. 36, 345), je nach der

Temperatur, der er ausgesetzt war, und je nach der Concentration, in der er schliesslich verbleibt, mehr oder minder grosse Links- bezw. Rechtsdrehung, ja zuweilen sogar beinahe gar keine Drehung zeigen kann, da ferner, worauf schon DUBRUNFAUT hinwies, sein Gehalt an Fruktose, infolge der leichteren Zerstörbarkeit dieses Zuckers, sehr wandelbar ist, so kann es nicht Wunder nehmen, wenn auch das Drehungsvermögen des reducirenden Zuckers selbst innerhalb ausserordentlich weiter Grenzen schwankt. Ein Verhältniss seiner einzelnen Bestandtheile, welches wirkliche vollkommene optische Inactivität bedingt, ist also zwar möglich, und kommt auch vor, wiewohl nur sehr selten (MEHNE, a. a. O.); in der Regel aber ist eine, bald geringe, bald bedeutendere Rechts- oder Linksdrehung vorhanden, und oft ist auch ein Gemenge gleicher Theile d-Glykose und Fruktose, also wirklicher Invertzucker zugegen, welcher sich nur deshalb nicht glatt als solcher vom Rohrzucker abscheiden lässt, weil das anzuwendende Lösungsmittel, Alkohol, die Fruktose weit leichter löst als den Traubenzucker (HERZFELD, Z. 35, 967). Auch GÉRARD und DURIN (Bl. Ass. 8, 616) fanden in zahlreichen Fällen den als „optisch-inactiv" angesehenen Zucker in Wirklichkeit optisch-activ, und mit Invertzucker übereinstimmend; entgegen LEPLAY's Angaben bleibt seine Rotation, bei der Einwirkung verdünnter Säuren unter den Bedingungen des CLERGET'schen Inversionsverfahrens, weder gleich Null, noch wird sie in irgend anderer Weise abgeändert, als jene des Invertzuckers selbst. SAILLARD hat eingewendet (Bl. Ass. 10, 972), dass die Identität des reducirenden Zuckers mit Invertzucker sich erst im Laufe der Zeit ergebe, dass aber anfangs ein optisch-inactives Gemisch von Traubenzucker und Fruktose vorhanden sei, und zwar soll nach HORSIN-DÉON (Bl. Ass. 8, 654) die Ursache der Inactivität in einem, durch die saure Reaction der Lösungen, sowie durch gewisse chemische und physikalische Einflüsse veranlassten, sehr langsamen Rückgange der Birotation des Traubenzuckers liegen. Diese Angaben widersprechen aber völlig den sehr genauen Untersuchungen von PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 16, R. 280), aus denen vielmehr hervorgeht, dass die Drehung des reducirenden Zuckers jener des wahren Invertzuckers desto näher kommt, je jünger und frischer die Producte der Rohrzuckerfabrikation sind; erst mit der Zeit wird durch Gährungen, Zersetzungen, und Oxydation ein Theil der Fruktose zerstört, wodurch dann die Linksdrehung abnimmt, und schliesslich ein Gemenge entsteht, das, je nach den Umständen,

bald mehr bald weniger rechts oder links, in seltenen Fällen auch fast gar nicht dreht. Es enthielten z. B. 17 Melassen von Colonialzuckern, neben 5,6 bis 43,7 Proc. Rohrzucker, 14,8 bis 39,4 Proc. reducirenden Zucker, der zu 8,2 bis 22,9 Proc. aus Traubenzucker, zu 6,6 bis 16,5 Proc. aus Fruktose bestand, und zwar in den verschiedensten Verhältnissen; die Drehung des reducirenden Zuckers wurde daher auch nicht, wie die des reinen Invertzuckers, bei 88° C. Null, sondern es verblieb merkliche, dem Ueberschusse an Traubenzucker (3,6 bis 5,2 Proc.) entsprechende Rechtsdrehung.

Trockene Destillation. Wird der Zucker über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so tritt gegen 200° völlige Zersetzung ein, wobei Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aldehyd, Aceton, sogen. Metaceton (siehe unten), Furfurol, Acroleïn, und Benzaldehyd überdestilliren (Völckel, A. 86, 63 und 87, 303; Döbereiner, A. 3, 141; Redtenbacher, A. 47, 148), und Caramel, Assamar und andere ähnliche Stoffe im Rückstande verbleiben. Erhitzt man diesen noch weiter, so erhält man zuletzt eine schwarze, glänzende, sehr schwer verbrennliche Kohle vom spec. Gew. 1,81 bis 1,85, die wenig fest, aber so hart ist, dass sie Glas schneidet. Zerreibt man sie, formt das Pulver mit etwas Zuckersyrup zu einem Teige, presst diesen hydraulisch, und erhitzt ihn in einem Porcellanrohre zur Rothgluth, so erhält man einen dichten, in Wasser untersinkenden, die Elektricität gut leitenden Kohlencylinder, der Quarz ritzt; steigert man die Hitze auf 1200°, so greift er selbst Topas an (Monier, C. r. 78, 6; Mixter, B. 26, R. 859). Beim Auflösen von Zuckerkohle in geschmolzenem Eisen oder Silber, und beim raschen Erkalten unter hohem Drucke, entsteht nach Moissan (C. r. 116, 218) etwas Diamant, bei weiterer genügend hoher Erhitzung Graphit (Moissan, C. r. 119, 976); es ist bemerkenswerth, dass die Verbrennungswärme der Zuckerkohle die des Diamantes, und auch jene des Graphites übertrifft, da sie nach Favre und Silbermann (A. ch. III. 34, 411) 8039,8 cal., nach Schwackhöfer (F. 23, 464) 7982,0 cal. für 1 g beträgt. — Das mit Hülfe reinster Zuckerkohle bestimmte Atomgewicht des Kohlenstoffes ist 12,0029, für Sauerstoff = 16 (van der Plaats, C. r. 100, 52).

Die Zuckerkohle hält, selbst wenn sie bei sehr hoher Temperatur dargestellt wird, leicht etwas Wasserstoff zurück (Foster, N. 65, 152), und zeigt dann eigenthümliche Absorptions-Erscheinungen, die der ganz reinen Zuckerkohle nicht zukommen.

(MIXTER, Centr. 93, 1061; B. 26, R. 859). Sie nimmt z. B. bis 27 Proc. Chlor auf, das erst bei 15 stündigem Erhitzen auf Weissgluth wieder völlig entweicht, liefert mit Schwefeldampf bei Hellrothgluth Schwefelwasserstoff und eine schwarze, bis 20 Proc. Schwefel enthaltende Masse, welche den Schwefel weder beim Kochen mit Kalilauge noch beim Erhitzen auf Eisenschmelzhitze vollkommen abgiebt, und zersetzt Ammoniak und Stickoxydul unter beträchtlicher Bindung von Stickstoff. Brom und Jod werden nur in kleiner Menge aufgenommen, und nicht dauernd festgehalten. Dass, wie BONE und CAIN (N. 70, 264) angeben, beim Erhitzen reiner Zuckerkohle im Wasserstoffstrome Methan gebildet werde, erscheint zunächst noch ungenügend bewiesen.

Ein guter Elektricitätsleiter scheint die Zuckerkohle nur in stark geglühtem Zustande zu sein (MONIER, a. a. O.); gewöhnliche Zuckerkohle leitet nämlich nicht (MAGNUS, P. I, 104, 557), dagegen erhielt schon BUNSEN (P. I, 54, 55), durch mehrstündiges Erhitzen eines (nach schwachem Vorglühen) mit Zuckersyrup getränkten Gemisches von 2 Thln. backender Steinkohle und 1 Thle. Koks auf helle Weissgluth, eine feste, klingende, homogene Kohle, welche Elektricität so gut wie ein Metall zu leiten vermochte, und in der Spannungsreihe noch negativer als Platin war.

Völlig trockene Zuckerkohle, für sich oder in Mischung mit völlig trockenem Aetzkalk zur Rothgluth erhitzt, verbrennt nach DUBRUNFAUT nicht (C. r. 75, 1335), während dies mit Leichtigkeit bei Zutritt von Wasserdampf oder feuchter Luft erfolgt. DUBRUNFAUT glaubt, dass hierbei die primäre Reaction $C + H_2O = CO + H_2$ sei.

Zum Zwecke der, für gewisse analytische Untersuchungen sehr wünschenswerthen leichteren Veraschung alkalischer, und daher nur schwierig und langsam verbrennbarer Zucker, ohne Zusatz der von SCHEIBLER (Z. 14, 188) empfohlenen Schwefelsäure, sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden; DUBRUNFAUT, MILLON und REISET (C. r. 16, 1190), sowie ROSE benutzten Platinmohr, wovon 0,8 bis 1,2 Thle. mit 1 Thl. des Zuckers allmählich auf dunkle Rothgluth erhitzt, und etwa 10 Minuten bei dieser erhalten werden; STOLBA (Chz. 12, R. 16) und KASSNER (Centr. 89, 83) ersetzten das Platin durch Silber, GRÄGER und MÜLLER (A. 111, 124; J. pr. I, 80, 118) durch Eisenoxyd oder Eisenoxydnitrat, BÉCHAMP (C. r. 73, 337) durch Wismuthnitrat, LUCIEN (Bl. Ass. 6, 356) durch Zinkoxyd. Ferner wandte GROBERT (J. fabr. 30, 27) wasserfreie Oxalsäure an, BOYER (Bl. Ass. 7, 336) Benzoë-

säure, und LIPPMANN (Z. 34, 647; 40, 322) Vaselinöl vom Siedep. 400°, unter Zuhülfenahme eines sauerstoffhaltigen Luftstromes. Einfacher und sicherer als alle diese Verfahren, die sich zumeist nur wenig bewähren (WILEY und EDSON, Chz. 13, R. 259), scheint, unter Anwendung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln, das von ALBERTI und HEMPEL angegebene zu sein (Z. 41, 745), das auf dem Glühen des Zuckers mit 1 bis 1,5 Thln. reinen Quarzpulvers beruht; die Verwendung des letzteren versuchten übrigens schon vor langer Zeit DUBRUNFAUT und DURIN (Bl. Ass. 10, 223).

Das Caramel des Rohrzuckers, durch Schmelzen bei 180 bis 190° gewonnen (wobei schon viel Kohlensäure entweicht), besteht bei einem Gewichtsverluste des Zuckers von etwa 12 Proc. grösstentheils aus Caramelen $C_{12}H_{18}O_9$, bei einem Verluste von etwa 15 Proc. vorzugsweise aus Caramelan $C_{36}H_{50}O_{25}$, und bei einem Verluste von etwa 20 Proc. fast ganz aus Caramelin (GÉLIS, A. ch. III, 52, 352); letzteres entspricht nach VÖLCKEL der Formel $C_{24}H_{26}O_{13}$, nach MAUMENÉ der Formel $C_6H_4O_2$, und ist in Wasser, Alkohol und Säuren gar nicht, in Alkalien nur wenig löslich.

Das gewöhnliche Rohrzuckercaramel löst sich leicht in Wasser, und Lösungen von 0,1 bis 1,0 Proc. zeigen nach STERN und PRAGER (Z. ang. 1893, 336) bei $t = 15°$ folgende specifische Gewichte:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
| 1,00066 | 1,00104 | 1,00142 | 1,00180 | 1,00220 |
| 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| 1,00256 | 1,00292 | 1,00330 | 1,00368 | 1,00406; |

sie liefern, nach VOGEL, ein charakteristisches Absorptionsspectrum, indem, je nach der Concentration, die blaue Seite des Spectrums mehr oder weniger ausgelöscht wird. In Alkohol, besonders in starkem, ist das Caramel sehr schwer löslich, ziemlich leicht jedoch in Methylalkohol (MORRIS, Chz. 12, R. 54). Behandelt man eine kalte Caramellösung mehrere Tage mit Chlor, so nimmt sie allmählich eine hellere Farbe an, und geht zuletzt in einen hellgelben Syrup über, der zu einer gelben, hornigen Masse eintrocknet. Dieselbe ist eine Säure der Formel $C_{11}H_{21}ClO_7$, giebt mit Baryumoxyd, Calciumoxyd und Bleioxyd amorphe Salze, und wird durch Silberoxyd wieder in Caramel zurückverwandelt; beim Erwärmen tritt Bräunung, und schon bei 40°, unter Chlorwasserstoffentwickelung, Verkohlung ein; versetzt man die Lösung der Säure mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheiden

sich weisse Flocken ab, die beim Trocknen zu einer hornartigen Masse zusammensintern (WACHTEL, Ö. 8, 931; SEIBT, Ö. 9, 349).

Nach SCHIFF (B. 4, 908) besitzt bei 130° dargestelltes Caramel die Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_8$, und ist unlöslich in Wasser und Alkohol, dagegen löslich in siedendem Anilin; destillirt man den Ueberschuss des letzteren ab und behandelt den Rückstand mit Aether, so erhält man ein Anilid des Caramels, das nach der Gleichung

$$C_{12}H_{16}O_8 + 3\ C_6H_7N = 3\ H_2O + C_{30}H_{31}N_3O_5$$

entsteht. Dasselbe bildet braune Flocken, die sich in heissem Alkohol lösen und, nach wiederholtem Ausfällen, glasig erstarren, und besitzt basische Eigenschaften; die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung, lässt auf Zusatz von Platinchlorid ein amorphes, zimmtfarbenes Doppelsalz, $2\ (C_{30}H_{31}N_3O_5) . H_2PtCl_6$, fallen.

Versetzt man Caramel mit einer alkoholischen Lösung von Paraldehyd, so bildet sich binnen 24 Stunden, in der Kälte, ein braungelber, harziger, in absolutem Alkohol unlöslicher, in Wasser löslicher Niederschlag; arbeitet man in sehr verdünnter Lösung, so entsteht eine hellgelbe, sehr langsam absitzende Fällung, und zugleich ein braunrothes Harz, das sich durch Lösen mittelst Aether entfernen lässt. Wie das Caramel selbst, so giebt auch die Paraldehyd-Verbindung auf Zusatz von Phenylhydrazin sofort einen starken, braunen, amorphen Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich, in Alkalien aber löslich ist (AMTHOR, F. 24, 30; B. 18, R. 348). Fügt man zu concentrirter wässeriger Caramellösung Resorcin, und säuert mit Salz- oder Schwefelsäure stark an, so scheiden sich rothe, in Alkohol mit dunkelrother, in Alkalien mit gelbrother Farbe lösliche Flocken ab, die beim Erwärmen dunkelbraun werden; Phloroglucin ruft eine ähnliche, jedoch noch intensivere Färbung hervor (IHL, Chz. 9, 485).

Unterwirft man eine wässerige Caramellösung der Dialyse, so treten Caramelan und Caramelen aus dem Dialysator aus, und ein Caramelin, $C_{24}H_{30}N_{15}$, bleibt darin zurück (GRAHAM); verdunstet man die Lösung im Vacuum, so erhält man es als schwarze, glänzende, wasserlösliche Masse, verdampft man sie aber bei 100°, so wird es in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Kalilauge. Die wässerige Lösung des Caramelins ist gummiartig, vollkommen geschmacklos, und wird durch die kleinsten Mengen Mineralsäuren und Salze sofort gefällt.

Sabanejeff (Chz. 17, 133; B. 26, R. 367) ist der Ansicht, dass die Producte von Graham durch eine Art Gährung, und jene von Gélis durch die Erwärmung bereits verändert waren. Bei 200°, und unter 10 Proc. Gewichtsverlust dargestelltes Caramel entsteht, seinen Versuchen zufolge, gemäss der Gleichung

$$11\ (C_{12}H_{22}O_{11}) = 7\ CO_2 + 27\ H_2O + C_{125}H_{188}O_{80},$$

und diese Verbindung lässt sich, durch 10 bis 14 Tage dauernde Dialyse, wiederholtes Fällen mit Alkohol, und Trocknen im Vacuum, unverändert isoliren. Sie stellt schwarze, zerreibliche, geschmacklose Blätter dar, reagirt neutral, ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol gar nicht löslich, ergiebt in wässeriger Lösung nach Raoult's Methode die Moleculargrösse $C_{125}H_{188}O_{80}$, welche auch durch die Existenz einer entsprechenden Baryumverbindung bestätigt wird, und zersetzt sich, beim längeren Stehen der wässerigen Lösung (besonders im Sonnenlichte), oder beim Erwärmen derselben, in Substanzen von kleinerem Moleculargewichte.

Destillation mit Aetzkalk. Die bei der Destillation von Zucker (1 Thl.) mit einem Ueberschusse von Aetzkalk (3 Thln.) entstehenden Producte, sind zuerst von Frémy (A. 15, 278), später von Gottlieb (A. 52, 127), Benedikt (A. 162, 303), und Pinner (B. 15, 589; 16, 1728) untersucht worden. Erhitzt man, nach Pinner, in einer grösseren kupfernen Blase ein inniges Gemenge von 1 Thl. Zuckerpulver und 3 Thln. frisch gebranntem Kalkpulver vorsichtig mit einer kleinen Flamme, die man entfernt, sobald weisse Dämpfe erscheinen, so schreitet die Reaction ohne weitere Wärmezufuhr rasch fort, und ist in 15 bis 20 Minuten vollendet. Der Rückstand enthält verschiedene Kalksalze, darunter das der Capronsäure, und das einer Säure $C_6H_{10}O_5$, die in ganz reinem Zustande krystallisationsfähig zu sein scheint, in der Regel aber eine zerfliessliche gummöse Masse darstellt; das Salz $C_6H_8K_2O_5$ krystallisirt, ist aber sehr hygroskopisch, $C_6H_8Ag_2O_5$ ist weiss, amorph, leicht zersetzlich, und in Wasser ziemlich löslich, $C_6H_8CuO_5 + 1^1/_2 Cu(OH)_2$ ein grüner, amorpher Niederschlag, und $C_6H_8CaO_5$ ein weisses, nach dem Trocknen bei 100° wenig hygroskopisches Pulver, das sich beim Erhitzen unter Aufblähen zersetzt, sich leicht in Wasser löst, und durch starken Alkohol in weissen, harzigen Flocken wieder niedergeschlagen wird.

Neben diesem Rückstande, und abgesehen von dem massenhaft entweichenden, zumeist Kohlensäure und Methan enthaltenden Gase, erhält man ein, aus zwei Schichten bestehendes Destillat.

In der wässerigen Schicht sind Aldehyde, Ketone, Säuren, Alkohole, und noch andere sauerstoffhaltige Körper vorhanden, in der öligen zwei, von FRÉMY als Metaceton und Isophoron bezeichnete Substanzen, deren Geschichte ein interessantes Beispiel für die Entwickelung wissenschaftlicher Irrthümer bietet. Das Metaceton wurde als ein weisses bis gelbliches, angenehm riechendes Oel vom Siedepunkte 83° beschrieben, das sich leicht in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser löste, und die Formel $C_6H_{10}O$ besass, welche von BENEDIKT auch durch eine Bestimmung der Dampfdichte bestätigt wurde. Bei der Oxydation erhielt GOTTLIEB Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure, PINNER auch Ameisensäure; mit Natriumbisulfit trat keine Reaction ein, Natrium, Brom, Jodwasserstoff, und Phosphor-Pentachlorid wirkten verharzend, und Phosphorsäureanhydrid spaltete nach SCHWARZ (W. 5, 159) einen benzolartig riechenden Körper $C_6H_8$ ab, der aber weder mit den isomeren Kohlenwasserstoffen aus Leuchtgas und Steinöl (COUERBE, J. pr. I, 18, 165; DUMAS, A. 6, 257) identificirt werden konnte, noch mit dem Kohlenwasserstoffe $C_6H_8$, dessen Bromid MERZ und WEITH (B. 11, 2247) aus secundärem Jodhexyl erhielten, noch mit den Diallylen HENRY's (C. r. 87, 171) aus Diallyl, welches letztere übrigens nach WAGNER (B. 21, 3343) und GRINER (Chz. 12, 1677) keine einheitliche Substanz ist.

Das Isophoron wurde als gelbliches, stark aromatisch riechendes Oel, vom spec. Gew. 0,9645 bei 15°, vom Siedep. 208°, und von der Formel $C_9H_{14}O$, geschildert; bei der Oxydation sollte es Essigsäure und Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ geben (KAEHLER, A. 164, 82), mit Phosphorpentachlorid ein bei 175° siedendes Chlorid $C_9H_{13}Cl$, und mit Phosphorsäureanhydrid einen petroleumähnlichen Körper $C_9H_{12}$, isomer mit dem Cumol und Mesitylen, und verwandt mit den Kohlenwasserstoffen $C_9H_{14}$ und $C_9H_{18}$, welche LANDOLPH (B. 12, 1583) mittelst Borfluorid aus Aceton erhielt.

Ueber die Natur des Metacetons und Isophorons wurden die verschiedensten Hypothesen aufgestellt. Nach BENEDIKT (a. a. O.) sollte zunächst gemäss der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} = 2CH_4 + 4CO_2 + H_2O + 2C_3H_6O$$

Aceton, und aus diesem dann, gemäss den Gleichungen

$$2C_3H_6O = H_2O + C_6H_{10}O \text{ und } 3C_3H_6O = 2H_2O + C_9H_{14}O,$$

Metaceton bezw. Isophoron entstehen, — was jedoch schon PINNER (B. 15, 589) für unwahrscheinlich erklärte. Die Einen

hielten Metaceton für verwandt mit dem isomeren Mesityloxyd aus Aceton (FITTIG, A. 110, 32; PAWLOW, A. 188, 130; LOUISE, C. r. 95, 602), die Anderen für verwandt oder identisch mit dem Allylaceton (ZEIDLER, A. 187, 35), mit dem Dumasin (HEINTZ, P. 68, 277; FITTIG, A. 110, 17), mit einem der Methyl-Aethyl-Acroleïne (LIEBEN und ZEISEL, B. 12, 571; SALONINA, B. 20, R. 700), mit dem Allyläther (CAHOURS und HOFMANN, A. 102, 285; BERTHELOT und DE LUCA, A. ch. III, 48, 286), mit dem Destillationsproducte $C_6H_{10}O$ aus Glycerin mittelst Kalk oder Zinkstaub (WESTPHAL, B. 18, 2931; DESTREM, A. ch. V, 27, 5), u. s. f., u. s. f. Desgleichen wurde das Isophoron bald mit dem Phoron aus Aceton identificirt, bald mit dem Phoron, das SCHULZE (B. 15, 64) durch trockene Destillation von Glycerin mit Aetzkalk und Zinkstaub, sowie (neben Aethyl-, Butyl-, Propyl-Alkohol, Buttersäure, Capronsäure und Trimethylenalkohol) bei einer eigenthümlichen Spaltpilzgährung des Glycerins erhielt; auch das isomere Camphren, das Diallylaceton, das Tetramethylenketon und das Acetyl-Tetramethylen (COLMAN und PERKIN, B. 13, 3110; 19, 3114), sowie andere Isomere, wurden zur Vergleichung herangezogen.

HORVAT (Centr. 86, 38), der das Metaceton und Isophoron neuerdings untersuchte, erklärte das erste, d. h. die bei 84° siedende Fraction des Destillates, für ein Gemenge von Aceton und Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ (Siedep. 128°), und das zweite (Siedep. 207°) für identisch mit dem Phoron aus Aceton, und mit dem Camphren. Die Oxydation des Metacetons ergab Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure, die des Isophorons Kohlensäure und Essigsäure; das Auftreten der Adipinsäure, die übrigens LEUCKART (B. 18, 2351) für unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure erklärt hatte, wurde nicht beobachtet. Ausser Metaceton und Isophoron waren auch höher siedende Ketone der Reihe $C_nH_{2n}O$, sowie Condensationsproducte derselben (Siedep. 207° und darüber) vorhanden.

LIPPMANN fand unter den Producten, die bei gewissen Zersetzungen concentrirter, schwach saurer Zuckerlösungen im Grossen auftreten, einen dem Metaceton durchaus gleichenden Körper auf, dessen Zusammensetzung und niedriger Siedepunkt (94°) aber auf ein Dimethylfurfuran $C_6H_8O$ hinwiesen; er sprach daher die Vermuthung aus (Z. 37, 403; B. 26, 3059), das Metaceton sei ein Derivat des Furfurans, und wies zugleich auf die Verwandtschaft mit dem Anhydride $C_5H_8O$ des Acetopropylalkohols $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2OH$ von LIPP (B. 18, 3275) hin, welches seither in der

That als ein Dihydro-Methylfurfuran erkannt worden ist (LIPP, B. 22, 1196).

Endgültige Aufklärung wurde aber diesem Gegenstande erst durch eine Arbeit von FISCHER und LAYCOCK zu Theil (B. 22, 101), welche zunächst ergab, dass ein Metaceton $C_6H_{10}O$, trotz der seitens verschiedener Forscher wiederholten Analyse und Dampfdichtebestimmung, gar nicht existire. Bei der Destillation des Zuckers mit Kalk entstehen vielmehr, neben Aceton, höheren Ketonen, Aldehyden, und einem bei 100° siedenden Kohlenwasserstoffe, viel Propylaldehyd (dessen Oxydation die Propionsäure ergiebt), Furfuran, $C_4H_4O$, Mono- und Dimethylfurfuran, $C_6H_5O$ und $C_6H_8O$, höhere Homologe des Furfurans, und vielleicht auch eine Verbindung $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COH$ (die vermuthlich der Aldehyd des oben erwähnten Acetopropylalkohols ist). Ebenso wenig wie das Metaceton existirt das Isophoron; die betreffenden Fractionen enthalten nach LAYCOCK (A. 258, 230) hauptsächlich ein Trimethylfurfuran $C_7H_{10}O$ (Siedep. 115 bis 130°), ferner einen Kohlenwasserstoff, Ketone $C_5H_{10}O$ und $C_6H_{12}O$ (?) vom Siedep. 125 bis 130°, und höhere Ketone (Siedep. 205 bis 210°). Der Zucker liefert also zum grossen Theile dieselben Destillationsproducte wie die Cellulose, da Propylaldehyd, Dimethylfurfuran und höhere Ketone schon von ATTERBERG (B. 13, 879) im Holztheere nachgewiesen wurden; die nämlichen Stoffe, sowie Dipropyl- und Triallyl-Furfuran, erhielten BISCHOFF und HAUSDÖRFER auch bei der trockenen Destillation der Citronensäure mit Aetzkalk (B. 23, 1915).

Nach DUBRUNFAUT soll bei der Destillation von Zucker mit Aetzkalk zuweilen auch eine kleine Menge Benzol entstehen; FREYDL beobachtete etwas Benzol auch unter den Destillationsproducten der Weinsäure mit Kalk (M. 4, 151), und VÖLCKEL isolirte Benzaldehyd bei der trockenen Destillation des Zuckers.

Beim langsamen Erhitzen von Zucker mit festem Aetzkali erhielt GOTTLIEB (A. 52, 121), neben Wasserstoff, Sumpfgas, und Aceton, viel weinsaures, propionsaures, und essigsaures Kalium; nach CROSS und BEVAN (Chz. 16, 1863) beträgt die Essigsäure bei 100 bis 110° C. nur 7 Proc., bei 150° aber bis 46 Proc. des Zuckers. Bei raschem Erhitzen entsteht nach GOTTLIEB nur kohlensaures und oxalsaures Kalium, nach EMMERLING und LOGES (B. 16, 837), unter heftiger Reaction, auch Acetol $CH_3.CO.CH_2OH$. Im Rückstande der trockenen Destillation mit Natronkalk fand BERTHELOT ausschliesslich Carbonate; die massenhaft entweichenden Gase enthielten Aethylen, Propylen, und Butylen.

Glüht man Zucker mit Alaun, und lässt das Gemisch in einem geschlossenen Gefässe erkalten, so erhält man eine Masse, die sich bei Luftzutritt sofort von selbst entzündet; nach SCHEELE, sowie nach GRATAMA (Centr. 84, 452), rührt dies von der Bildung von Kaliumsulfid her, welches durch Kohlenstoff und Thonerde in sehr feiner Vertheilung gehalten wird, und sich deshalb an feuchter Luft so rasch oxydirt, dass Entflammung eintritt.

Lässt man geschmolzenen Rohrzucker auf erhitztes Chlorzink auffliessen, so tritt sehr heftige Reaction ein; es entweichen Kohlenoxyd, Kohlensäure, Aethylen, und Propylen, während Aldehyd, Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, Furfurol, und Furfuranderivate überdestilliren; zugleich entsteht eine sehr geringe Menge Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$, welches kleine, harte, rein weisse Krystalle bildet, die in Alkohol und Benzol löslich, in concentrirter Schwefelsäure aber unlöslich sind, bei 166° schmilzt, und bei 265° unzersetzt destillirt (LIPPMANN, Ö. 9, 37). Ob das Hexamethylbenzol hierbei direct aus dem Zucker gebildet wird, ist zweifelhaft, da LEBEL und GREENE (C. r. 87, 260 und 931) dasselbe auch durch Einwirkung von Chlorzink auf Aceton erhalten haben.

### 4. Verhalten gegen Reagentien.

Wasser. Während Zucker in alkoholischer Lösung jahrelang unverändert haltbar ist (POHL, D. 183, 153), glaubten BIOT, SOUBEYRAN (J. ph. II, 1, 1), und MAUMENÉ (C. r. 39, 914; Z. 4, 439) wahrzunehmen, dass er bereits durch kaltes Wasser, sowohl an offener Luft, als auch im geschlossenen Glasrohre, allmählich in Traubenzucker und Fruktose gespalten werde. Nach BÉCHAMP (C. r. 40, 436; 58, 321, 355, 385; Bl. III, 9, 21) ist dies jedoch nicht der Fall; die Inversion ist niemals dem Einflusse des kalten Wassers zuzuschreiben, sondern jenem der Mikroorganismen, die in ihm, oder in der zutretenden Luft enthalten sind, und sie bleibt daher aus, wenn man sterilisirtes Wasser und ausgeglühte Luft, oder Atmosphären von reinem Stickstoffe und Sauerstoffe anwendet (MATEGCZEK, Ö. 5, 35; LUND, B. 9, 72), sowie wenn man die Entwickelung der Fermente durch Antiseptica hemmt; als solche schlug OSTWALD geringe Mengen Campher oder Naphtalin vor, die selbst verdünntere Zuckerlösungen wochenlang unversehrt aufzubewahren gestatten (J. pr. II, 31, 308), HERLES Chloroform (Ö. 21, 673), und SZYFER (D. Z. 19, 468) Schwefelkohlenstoff, den übrigens HERLES auch schon angewandt hatte.

Nach Raoult (J. fabr. 12, 11) sollte insbesondere das Sonnenlicht die Eigenschaft haben, reine Zuckerlösungen langsam aber völlig zu invertiren; jedoch auch diese Angabe ist nach Kreusler (F. 14, 197), Pellet (J. fabr. 19, 5), Motten (Ö. 7, 181), Lemoine (C. r. 93, 514), sowie Gladstone und Tribe (Z. 33, 792) durchaus unzutreffend.

Nach Béchamp (Bl. III, 9, 21) bleiben Zuckerlösungen, die gewisse Mikroorganismen enthalten, im Dunklen Monate hindurch unzersetzt, erleiden aber Inversion, sobald sie ins Sonnenlicht gebracht werden; letzteres fördert nämlich die Entwickelung der Mikroorganismen ausserordentlich, während es für sich allein gänzlich wirkungslos ist, falls diese fehlen. Duclaux endlich fand (C. r. 103, 881 und 104, 294; Z. 37, 335), dass Zucker in schwach saurer Lösung durch die Wärme der Sonnenstrahlen, nicht durch das Licht, invertirt werde, dass aber in alkalischer oder neutraler Lösung ein solcher Einfluss nicht bestehe. Vielleicht erklären sich Raoult's Beobachtungen auf diese Weise.

Beim längeren Erwärmen wässeriger Zuckerlösungen treten Zersetzungs-Erscheinungen auf, deren Grad und Verlauf wesentlich von der Concentration und der Reaction der Lösung, von der Höhe und Zeitdauer des Erhitzens, und von der Beschaffenheit der Gefässwandungen abhängt.

Kocht man z. B. neutrale wässerige Zuckerlösung in einem auf Drahtnetz stehenden Glaskolben, unter Rückflusskühlung oder unter stetem Ersatze des verdampften Wassers, bei 100 bis 105° C., so zeigt sich bei einer Polarisation $p = 3,7$ nach drei bis fünf Stunden keine, bei $p = 22,18$ nach zwei bis drei Stunden schwache, und bei $p = 22,83$ nach 8 bis 12 Stunden starke Zersetzung und Braunfärbung; auf Zusatz von Spuren Kalk, essigsaurem, oxalsaurem, asparaginsaurem, glutaminsaurem Kalium, oder essigsaurem, schwefelsaurem, phosphorsaurem Natrium, war bei $p = 12,72$ und $p = 38,16$ die Zersetzung und das Reductionsvermögen nach drei bis fünf Stunden gering, nach 13 Stunden erheblich, und nach 19 Stunden stark; auf Zusatz von nur einem Tropfen Essigsäure begann die Drehung $p = 34,75$ nach drei Stunden zu sinken, und betrug nach 8, 10 und 15 Stunden nur mehr —10,7, —10,1 und —9,3° (Weisberg, Bl. Ass. 9, 862).

Neutrale verdünnte Zuckerlösungen können also zwar, wie auch Monier und Trevor (Z. Ph. 10, 326) fanden, 1½ bis 2½ Stunden auf 100 bis 105° erwärmt werden, bevor merkliche Zersetzung beginnt, bei weiterem Erwärmen und besonders bei

höherer Temperatur (120°), werden sie aber alsbald stark sauer und invertirt. Um daher den Grad der Zersetzung prüfen zu können, muss man nach HERZFELD (Z. 43, 745) schwach alkalische Lösungen anwenden, und zwar erweisen sich hierbei Kalk, Kali. Natron und Soda als gleichwerthig, da, unter sonst constanten Umständen, auch stark erhöhte Zusätze derselben die Endergebnisse nicht veränderten. Die Untersuchung des Betrages der Zuckerzerstörung in der Zeiteinheit, und in Lösungen verschiedener Concentration, ergab, dass diese Zerstörung in erster Linie eine Function der Temperatur ist, aber keine continuirliche, denn von einem gewissen Punkte ab wächst sie, bei jeder Alkalität, plötzlich mit grosser Schnelligkeit weiter an. Die Zuckerverluste für je eine Stunde Erwärmens von Zuckerlösungen mit 10, 30 und 50 Proc. Zucker auf 80 bis 140°, ergeben sich aus folgender Tabelle HERZFELD's:

| °C. | 10 Proc. | 30 Proc. | 50 Proc. |
|---|---|---|---|
| 80 | 0,0044 | 0,0047 | 0,0100 |
| 90 | 0,0079 | 0,0087 | 0,0196 |
| 100 | 0,0114 | 0,0127 | 0,0292 |
| 110 | 0,0163 | 0,0167 | 0,0388 |
| 120 | 0,0282 | 0,0577 | 0,1399 |
| 130 | 0,2055 | 0,2600 | 0,5900 |
| 140 | 0,5100 | — | — |

Die Lösungen waren hierbei mit etwas Pottasche versetzt, und zeigten gegen Phenolphtaleïn 0,01 bis 0,05 anfängliche Alkalität. als Kalkalkalität berechnet.

Eine zweite Tabelle giebt die, beim Erwärmen von Lösungen mit 10 bis 50 Proc. Zucker auf 80 bis 100° C., für je eine Stunde eintretenden Verluste, in Procenten des Zuckers an:

| °C. | 10 Proc. | 15 Proc. | 20 Proc. | 25 Proc. | 30 Proc. |
|---|---|---|---|---|---|
| 80 | 0,0444 | 0,0373 | 0,0301 | 0,0229 | 0,0157 |
| 90 | 0,0790 | 0,0667 | 0,0541 | 0,0418 | 0,0290 |
| 100 | 0,1140 | 0,0961 | 0,0781 | 0,0602 | 0,0423 |
| 110 | 0,1630 | 0,1362 | 0,1093 | 0,0825 | 0,0557 |
| 120 | 0,2823 | 0,2582 | 0,2341 | 0,2098 | 0,1857 |
| 130 | 2,0353 | 1,7582 | 1,4610 | 1,1638 | 0,8667 |
| 140 | 5,1000 | — | — | — | — |

| °C. | 35 Proc. | 40 Proc. | 45 Proc. | 50 Proc. |
|---|---|---|---|---|
| 80 | 0,0168 | 0,0179 | 0,0190 | 0,0200 |
| 90 | 0,0317 | 0,0344 | 0,0371 | 0,0392 |
| 100 | 0,0466 | 0,0508 | 0,0551 | 0,0584 |
| 110 | 0,0612 | 0,0667 | 0,0721 | 0,0766 |
| 120 | 0,2063 | 0,2669 | 0,2474 | 0,2678 |
| 130 | 0,9451 | 1,0235 | 1,0119 | 1,1800 |

Diese Zahlen sind nur annähernd zutreffend, da das Metall der Gefässwand zuweilen etwas angegriffen wurde, und einige der Lösungen sich sehr dunkel gefärbt hatten; über die Rückgänge der Alkalität in der Stunde, auf 100 Thle. Zucker bezw. 100 Thle. Wasser berechnet, geben besondere, von HERZFELD aufgestellte Tafeln ebenfalls Aufschluss. — Zu analogen Zahlenwerthen wie HERZFELD gelangte auch JESSER (Ö. 23, 287; Z. B. 19, 1): er betrachtet die Zerstörung des Zuckers beim Kochen seiner Lösungen wesentlich als eine hydrolytische Reaction des Wassers, als deren Product in erster Linie Invertzucker auftreten muss; in neutralen Lösungen bleibt dieser erhalten, in stark alkalischen wird er in Säuren übergeführt, die das Alkali theilweise neutralisiren, und in schwach alkalischen wird das Alkali ganz neutralisirt, während zugleich unoxydirte, häufig stark reducirende Zersetzungsproducte zurückbleiben, die bei nachträglicher Einwirkung von mehr Alkali neuerdings Säuren zu geben, und weiteres Alkali zu neutralisiren vermögen. Aetzalkalien wirken hierbei rascher und energischer als kohlensaure, die, in äquivalenter Menge angewandt, den zerstörten Zucker nicht zu oxydiren im Stande sind, und auch in grösserer Menge längere Zeit dazu erfordern.

Für concentrirte Zuckerlösungen liegen ähnliche systematische Untersuchungen wie die HERZFELD's bisher leider nicht vor. Nach FENSKY (A. ch. III, 7, 28) und SOUBEYRAN (J. ph. 1842, 89) tritt bei längerem Kochen derselben, unter Abnahme der Rotation, langsame Zersetzung ein; für eine Lösung, die +71° polarisirte, fand z. B. SOUBEYRAN beim Erhitzen auf 100° C. am Rückflusskühler:

| Nach Stunden | Drehung | Nach Stunden | Drehung |
|---|---|---|---|
| 2 . . . . | +68° | 27 . . . . | —24° |
| 4 . . . . | +58° | 28 . . . . | —16° |
| 6 . . . . | +38° | 34 . . . . | —12,5° |
| 8 . . . . | +32° | 42 . . . . | —8° |
| 12 . . . . | +25° | 50 . . . . | —5° |
| 18 . . . . | +20° | 58 . . . . | —3° |
| 20 . . . . | 0° | 64 . . . . | 0° |
| 25 . . . . | —11° | 72 . . . . | +3° |
| 26 . . . . | —22° | 76 . . . . | +5° |

Aehnliche Zahlen ermittelten auch JODIN (C. r. 57, 34), VENTZKE (J. pr. I, 25, 81), DUBRUNFAUT (J. fabr. 8, 8), DURIN und HORSIN-DÉON (J. fabr. 20, 37); die Drehung der concentrirten Lösung nimmt also hiernach allmählich ab, und der Zucker geht, durch

die Phase des optisch-inactiven Zuckers hindurch, zunächst in Invertzucker über. Bei weiterem Kochen wird zuerst die weniger widerstandsfähige Fruktose zersetzt, nach deren Verschwinden die Rechtsdrehung der Glykose wieder zu Tage tritt, bis endlich auch dieser Zucker vollkommen zerstört ist; die Rotation hat dann, unter nochmaliger langsamer Abnahme, zum dritten Male den Nullpunkt erreicht.

Neuere Beobachter haben indessen eine so rasche Zerstörung des Zuckers wie SOUBEYRAN nicht nachweisen können, und halten daher dessen Resultate für Ergebnisse besonderer Umstände. BRETON (Bl. Ass. 10, 109) fand z. B. beim Kochen einer schwach alkalischen 57,1procentigen Zuckerlösung, über freier Flamme, am Rückflusskühler:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| nach Stunden: | 6 | 9 | 12 | 15 | 18 |
| Zuckergehalt: | 57,1 | 56,9 | 56,7 | 56,4 | 55,9, |

es trat also erst nach sechs Stunden eine merkliche Zersetzung ein. Desgleichen kochte Weisberg (Bl. Ass. 10, 469) eine 54,21procentige Zuckerlösung in einem kupfernen Gefässe, und fand nach sechsstündigem Erhitzen auf 105 bis 106° 53,82 Proc. vor, nach siebenstündigem Erhitzen auf 108° 53,40 Proc., und nach fünfstündigem Erhitzen auf 106°, und darauf folgendem dreistündigen auf 118°, noch 53,07 Proc.

Bedeutender sind die, beim Kochen stark concentrirter Zuckerlösungen im Grossen eintretenden Zersetzungen, die LIPPMANN (Z. 35, 407) ausführlich erörtert, und zur Erklärung der sog. unbestimmbaren Verluste des Raffinationsbetriebes herangezogen hat. Die Feststellung derselben wird durch einen, zuerst von WACKENRODER (Z. 21, 236) beobachteten Umstand wesentlich erschwert, nämlich durch eine, bei längerem Erhitzen solcher Lösungen zuweilen eintretende, erhebliche Zunahme der Polarisation, welche also, nach Beendigung des Kochens, den Zuckergehalt scheinbar höher als anfangs finden lässt; ihre Ursache erblickt WACKENRODER in der Entstehung stark rechtsdrehender Dextrin-artiger Substanzen. WINKLER (Z. B. 18, 185) und DEGENER (Z. 32, 574; 35, 436) bestätigten WACKENRODER's Angaben und Erklärungen, und DEGENER fand sogar Polarisationserhöhungen bis zu 6 Proc.; nach LIPPMANN (Z. 35, 434) ist jedoch die ganze Erscheinung daran gebunden, dass die Reaction der Lösung eine neutrale oder schwach saure ist, denn bei höherer Alkalität verschwindet die anfängliche Steigerung der Drehung schon nach Kurzem wieder.

Erhitzt man Zucker mit 10 Proc. Wasser eine Stunde auf 130°, so treten nach DEGENER (D. Z. 19, 1210) schon erhebliche Zersetzungen ein, und dasselbe geschieht, wenn man zwar auf niedrige Temperatur, aber längere Zeit hindurch erwärmt, oder höheren Druck anwendet; die Dextrin-artigen Condensationsproducte sind sehr verwickelter Natur, lassen sich durch Säuren nur schwer hydrolysiren, und reduciren FEHLING'sche Lösung in sehr verschiedenem Grade.

Sehr charakteristisch für die beim Kochen concentrirter Zuckerlösungen erfolgenden Zersetzungen sind die Abkühlungscurven von WULFF (Z. 38, 226). Lässt man nämlich eine heisse concentrirte Zuckerlösung allmählich abkühlen, und trägt die Zeiten als Abscissen, die Abnahmen der Temperatur als Ordinaten auf, so erhält man eine Curve, deren Gestalt den Vorgang bei der Abkühlung, und bei der im Verlaufe derselben eintretenden Krystallisation, in treffender Weise wiedergiebt; so z. B. ist es deutlich erkennbar, dass dicht vor Beginn der Krystallisation, sobald Ueberconcentration stattfindet, eine plötzliche Zunahme der Abkühlung (durch inneren Wärmeverbrauch) eintritt, der dann, innerhalb der Wärmegrade, bei denen die Krystallisation am raschesten geschieht, intensive Abnahme (durch Freiwerden von Wärme) folgt. Durch wiederholtes Aufkochen reiner Zuckerlösung treten nun merkliche Störungen im regelmässigen Verlaufe der Curve immer schärfer hervor, und lassen eine wachsende Verzögerung im Eintritte der Krystallisation wahrnehmen, bedingt durch die Entstehung kleiner Mengen veränderten Zuckers; setzt man von diesem (oder auch von anderen Nichtzuckerstoffen) absichtlich einen grösseren Procentsatz zu, so weist die Curve ähnliche, aber viel auffälligere Abnormitäten (Maxima, Minima, Wendepunkte) auf, welche den erhöhten Unregelmässigkeiten der Krystallisationstendenz entsprechen.

Ueber die Substanzen, welche beim langsamen Abbaue des Zuckermolecüles in wässeriger Lösung entstehen, ist nur wenig bekannt. SOUBEYRAN beobachtete Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, und einen reducirenden, aromatisch riechenden Körper, vermuthlich Furfurol, das nach FÖRSTER (B. 15, 323) beim Kochen neutraler, und bei 10- bis 12tägigem Stehen schwach saurer Zuckerlösungen bei 38° C., in geringer Menge auftritt. Nach HERZFELD bilden sich beim Ueberhitzen des Zuckers auch complicirtere Säuren von schwach saurer Reaction, die aber bei höherer Temperatur doch schon erhebliche Inversion bewirken

(Z. 43, 632). Bei längerem Verweilen sehr concentrirter, ganz schwach saurer Zuckerlösungen in heissen Räumen, im Grossbetriebe, entwickeln sich nach LIPPMANN (B. 26, 3060) Stoffe, die sonst nur als Producte einer tiefgreifenden Oxydation und Zersetzung anzusehen sind, darunter fruchtähnlich riechende Aether, Dimethylfurfuran, Trioxybuttersäure, eine Trioxyglutarsäure $C_5H_8O_6$ (vermuthlich d-Trioxyglutarsäure), die bei 125° schmilzt, ungefähr $\alpha_D^{18} = +20,8^0$ zeigt, ein Baryumsalz $C_5H_6BaO_7$ liefert, und vielleicht mit der Cassonsäure identisch ist, ferner die Triejinsäure MAUMENÉ's (s. unten), Brenzcatechin, Protocatechusäure, u. s. f. Bei allmählicher Zersetzung sehr concentrirter reiner Zuckerlösungen bei 30 bis 40° sind auch Mellithsäure $C_6(COOH)_6$ und Pyromellithsäure $C_6H_2(COOH)_4$ als Oxydationsproducte beobachtet worden (LIPPMANN, B. 27, 3408; Z. 45, 119).

Während bei allmählichem Erwärmen concentrirter Zuckerlösungen auf 100° die Inversion erst nach längerer Zeitdauer eintritt (BERTHELOT, A. 83, 106; CLASEN, Bl. 10, 506; MOTTEN, Ö. 7, 181; PELLET, J. fabr. 19, 10), ist sie bei raschem Erhitzen mit vorher aufgekochtem Wasser auf 100° schon binnen 24 Stunden, und beim Erhitzen auf 150° schon binnen sechs Stunden eine vollständige (HEINTZ, Z. 24, 432; PILLITZ, F. 10, 456). Nach ECKLEBEN (Z. 40, 817; D. Z. 15, 1126) geht eine neutrale 85 procentige Zuckerlösung, die man in einem dicht verschlossenen Gefässe sechs Stunden auf 120 bis 125° erhitzt, gänzlich in einen schwach gelblich gefärbten, neutralen Invertzuckersyrup über, und ein minimaler Zusatz (0,01 Proc.) von Salzen oder Essigsäure lässt dies noch rascher, und auch bei niedrigerer Temperatur geschehen; ebenso zeigt sich nach MAUMENÉ (J. fabr. 31, 46) eine 66 procentige reine Zuckerlösung, 15 bis 16 Stunden im Salzbade bei 106°, oder 30 Stunden im Wasserbade bei 98 bis 99° erhalten, vollkommen in Invertzucker von solcher Reinheit umgewandelt, dass an Stelle der Rechtsdrehung von 100° eine Linksdrehung von genau —44° vorhanden ist.

Wird Zucker mit nur sehr wenig Wasser auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht zunächst der optisch-inactive Zucker von BERZELIUS und MITSCHERLICH (J. ph. III, 4, 216), MORIN (C. r. 86, 1033), und HORSIN-DÉON (J. fabr. 20, 37), d. i. nach BORNTRAEGER (Z. ang. 1889, 539) wasserfreier Invertzucker.

Der Einwirkung des überhitzten Wasserdampfes ausgesetzt, erleidet der Zucker vollständigen Zerfall; bei 160° scheidet sich eine grosse Menge Kohlenstoff aus; es entsteht Humussubstanz,

Kohlensäure, und Ameisensäure (Löw, Z. ch. 1867, 510), nach Maumené auch Lävulinsäure. Bei 280° tritt völlige Zersetzung in feste Kohle und Kohlensäure ein, während zugleich etwas Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$, gebildet wird (Hoppe-Seyler, B. 4, 15); Alkoholdampf übt, nach Löw, bei 160° keinerlei Wirkung.

Erwärmt man Zucker mit Glycerin von 97 Proc., das mit 10 bis 20 Proc. Wasser versetzt ist, 30 Minuten auf 120 bis 130 bezw. 150 bis 160°, so wird ein bedeutender Theil desselben (50 bis 60 Proc.) invertirt (Donath, J. pr. II, 49, 556; N. Z. 33, 6); da aber, unter sonst gleichen Umständen, rein wässerige Lösungen die nämliche Erscheinung, vielleicht sogar in verstärktem Maasse darbieten, so ist es jedenfalls ganz ungerechtfertigt, dem Glycerin besondere invertirende Wirkungen zuzuschreiben (Bordt, Z. 44, 703).

Oxydationsmittel. Starke Oxydationsmittel zersetzen den Zucker vollständig. Beim Zusammenreiben mit überschüssigem, trockenem Bleisuperoxyd oder Chlorkalk tritt, unter stürmischer Erhitzung, Entzündung und Explosion ein (Böttger, A. 30, 88); ähnlich wirken auch, nach Maumené und Chancel, Silberoxyd, trockenes Silbernitrat, Kalium- und Natrium-Nitrat, Ammoniumnitrat, und Kaliumchlorat. Erhitzt man ein Gemenge von 2 Thln. Zucker, 2 Thln. Salpeter, 4 Thln. Kalihydrat, und etwas Wasser, rasch auf 140 bis 150°, so tritt Explosion ein; erhält man es aber erst längere Zeit bei 120 bis 140°, so kann die Zersetzung bei 200 bis 250° ruhig beendet werden, und liefert als Hauptproduct etwa 40 Proc. Essigsäure, und daneben 2 bis 3 Proc. Blausäure (Cross und Bevan, Centr. 93, 407). Ein Gemenge von 1 bis 2 g Zucker und 15 g eines Gemisches aus Kaliumchlorat und Mangansuperoxyd (8:1) entzündet sich, vorsichtig erwärmt, bei 170° unter lebhafter aber gefahrloser Verpuffung (Stohmann, J. pr. II, 19, 115); das Nämliche erfolgt nach Chancel, auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure, wobei viel Chlordioxyd $ClO_2$ auftritt. Ammoniumnitrat zersetzt den Zucker bei 125° unter stürmischer Reaction und unter Entwickelung von viel Stickoxyd (Maumené, C. r. 79, 663); ähnlich wirkt, wie Brogniart schon 1777 beobachtete, auch Kaliumnitrat. Mischungen von 23 Thln. Zucker, 49 Thln. Kaliumchlorat, und 28 Thln. gelbem Blutlaugensalze, oder von 25 Thln. Zucker, 50 Thln. Kaliumchlorat, und 25 Thln. Ferrocyankalium, sind wegen ihres eminent explosiven Charakters als „weisses Schiesspulver“ bezeichnet worden (Augendre, D. 115, 379; 164, 123; Pohl, D. 159, 421; 161, 317);

ein Zusatz von Schwefel oder Kohle soll, nach HAFENEGGER, deren Brisanz noch steigern. Als sog. Blitzpulver, die namentlich zur Momentanphotographie sehr geeignet sind, empfahlen VILLON und HARVEY (Chz. 12, R. 35) Gemenge von 1 Thl. Zucker, 2 Thln. Kaliumchlorat, und Magnesiumstaub, von 2 Thln. Zucker, 20 Thln. Kaliumchlorat, und 8 Thln. Aluminiumstaub, sowie von 2 Thln. Zucker, 25 Thln. Kaliumbichromat, 3 Thln. Ferrocyankalium, und 10 Thln. Aluminiumstaub; dieselben sind gleichfalls sehr explosiv.

Uebergiesst man feinkörnige, mit siedendem Wasser ausgewaschene Knochenkohle sofort mit concentrirter Zuckerlösung von 85 bis 95° C., so findet nach VENTZKE (J. pr. I, 57, 332) so heftige Oxydation statt, dass Caramelisation eintritt, grosse Mengen von Wasserdampf entweichen, und selbst Explosion stattfinden kann.

Beim Kochen von Zuckerlösungen mit starken Oxydationsmitteln, z. B. mit den meisten der weiter oben genannten, mit Quecksilberoxyd, Quecksilbernitrat, Arsensäure, Vanadinsäure, Osmiumsäure, Kaliumchromat, u. a., tritt ebenfalls Zersetzung ein, und es entstehen Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure (STÜRENBERG, A. 29, 291; BUTLEROW, J. pr. I, 56, 274), nach MAUMENÉ auch Glykolsäure und Glykonsäure. Mangansuperoxyd und Schwefelsäure geben viel Ameisensäure und Furfurol (GMELIN, P. I, 16, 55; DÖBEREINER, J. ph. II, 21, 646), Mangansuperoxyd und Salzsäure auch Chloral (STAEDELER, A. 61, 101), und Kaliumpermanganat hauptsächlich Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure. und Oxalsäure (LIEBIG und PELOUZE, A. 19, 279; HEYER, A. ph. III, 20, 336 und Z. 32, 609). Oxydirt man Zucker mit 8 bis 12 Mol. Chromsäure, so erhält man stets Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure neben einander, indem gleichzeitig die Reactionen

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 8\,CrO_3 + H_2O = 12\,H.COOH + 4\,Cr_2O_3$$

und

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12\,CrO_3 = 6\,C_2H_2O_4 + 6\,Cr_2O_3 + 5\,H_2O$$

verlaufen; wendet man aber 16 Mol. an, so resultirt, gemäss der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 16\,CrO_3 = 12\,CO_2 + 11\,H_2O + 8\,Cr_2O_3,$$

nur Wasser und Kohlensäure (HEYER, Z. 32, 609). Kaliumbichromat erzeugt, nach EDER (B. 12, 1206), viel Ameisensäure, nach MAUMENÉ auch Zuckersäure, und bei gemässigter Oxydation 4 bis 7 Proc. Furfurol (CROSS, BEVAN und BEADLE, B. 26, 2522). Ferrocyankalium, sowie Molybdänsäure wirken ebenfalls zersetzend.

besonders im Sonnenlichte (EDER, M. 6, 495), ebenso auch die Oxyde (nicht aber die Hydroxyde) des Eisens, Nickels, Kobalts und Chroms, jedoch nur in concentrirter, kochender, nicht alkalischer Lösung (SPUNT und SCHACHTRUPP, Chz. 17, R. 87).

Durch Kupferoxydhydrat wird Rohrzucker in neutraler und alkalischer Lösung erst nach längerem Kochen zersetzt, d. h. wenn schon theilweise Inversion begonnen hat (HABERMANN und HÖNIG, M. 3, 651; Z. 33, 321); Kupfernitrat greift ihn dagegen rasch und heftig an (STÜRENBERG, A. 29, 291). Neutrale Kupfersulfatlösung wird durch concentrirte Zuckerlösung, entgegen einer Angabe MAUMENÉ's (J. fabr. 27, 29), bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen rascher reducirt, und zwar scheidet sich das metallische Kupfer krystallinisch ab; ist die Kupfersulfatlösung alkalisch, so erfolgt die Reduction schwieriger und nur bei höherer Temperatur, auch fällt das Kupfer in amorpher Form aus (MONNET, Bl. III, 1, 83). FEHLING'sche Lösung wird durch reinen Zucker nicht reducirt; erst wenn infolge andauernden Kochens Zersetzung eingetreten ist, beginnt sich etwas Kupferoxydul abzuscheiden.

TOLLENS'sche Silberlösung wird durch Rohrzucker, in der Kälte, selbst bei stundenlanger Berührung nicht verändert, veranlasst aber beim Erwärmen starke Reaction (Z. 32, 709); aus ammoniakalischer, mit Natronlauge versetzter Lösung erhielt SALKOWSKI (H. 4, 133) gleichfalls einen Silberspiegel. Erhitzt man 1 Thl. Zucker mit 1 Thl. festen Silbernitrates zwei bis drei Stunden auf 150 bis 155°, und löst dann in Wasser, so ist nach MAUMENÉ (J. fabr. 28, 48) viel Mannitsäure, Hexenensäure $C_6H_{12}O_7$, und Glykonsäure vorhanden; die beiden letztgenannten Säuren sind übrigens möglicherweise identisch. Ganz andere Ergebnisse liefert aber die gemässigte Einwirkung des Silbernitrates: Löst man 40 g Zucker (der 0,2 bis 0,6 Proc. Alkaliasche enthalten muss, weil sonst rasche Säuerung eintritt) und 40 g neutrales, frisch geschmolzenes Silbernitrat in 100 ccm Wasser, erhitzt nach 24stündigem Stehen auf dem Wasserbade, — wobei keine Gasentwickelung eintreten, sondern nur ein schwacher Niederschlag ausfallen darf —, und concentrirt das Filtrat, so erhält man eine etwas alkalische, farblose, glasiger Phosphorsäure ähnliche Masse; fügt man zu deren Lösung überschüssiges Kochsalz, und verdunstet die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit, oder versetzt man mit kalter Chlorcalciumlösung, und lässt das Filtrat unter Zusatz von starkem Alkohol über Aetzkalk stehen, so soll

sich allmählich ein optisch-inactiver Zucker, Inaktose genannt, abscheiden, der durch öftere Wiederholung der Alkoholfällung gereinigt werden kann. Die Inaktose ist ein farbloser Gummi oder ein dicker weisser Syrup, löst sich leicht in Wasser, gar nicht in Alkohol, zeigt keinerlei Drehungsvermögen, bildet mit Kalk eine durch Kohlensäure leicht zersetzbare Verbindung, und wirkt erst nach dem Kochen mit verdünnten Säuren stark reducirend (MAUMENÉ, J. fabr. 28, 48; Z. 38, 57).

Freier Sauerstoff ist auf neutrale Zuckerlösung ohne Einfluss, wird aber von angesäuerten Lösungen leicht absorbirt, wobei viel Ameisensäure entsteht (MALAGUTI, A. ch. II, 59, 412). Platinmohr ist bei 60 bis 70° ohne Wirkung (LÖW, B. 23, 865); Platinmohr und Sauerstoff bei 140° erzeugen Kohlensäure und Wasser, Ozon in alkalischer Lösung Kohlensäure und Ameisensäure (GORUP-BESANEZ, A. 125, 211), ozonisirtes Terpentinöl in alkalischer Lösung Oxalsäure (BERTHELOT, A. 58, 426). Wasserstoffsuperoxyd bewirkt Inversion und spaltet Kohlensäure und Ameisensäure, bei höherer Concentration und Temperatur (70 bis 80°) auch aldehydartige Körper und Humussubstanz ab (VIBRANS, Z. 34, 651; WURSTER, Centr. 87, 1195).

Halogene. Auf festen Rohrzucker wirkt Chlor in der Kälte, selbst bei lange andauernder Berührung, nicht ein (LIEBIG, P. 15, 570); bei 100° dagegen erfolgt Zerfall, unter Bildung einer grossen Menge wasserlöslicher Humussubstanz. Dieselbe entsteht auch neben Kohlensäure und Salzsäure, wenn man einen raschen Chlorstrom in eine concentrirte Zuckerlösung einleitet; sättigt man aber langsam mit Chlor, neutralisirt mit Silberoxyd, und zerlegt mit Schwefelwasserstoff, so erhält man d-Glykonsäure (HLASIWETZ und HABERMANN, B. 3, 486), oder, bei weiterer Einwirkung, Kohlensäure, Oxalsäure, Chloressigsäure, und Chloroform. HERZFELD (N. Z. 9, 183) beobachtete auch etwas d-Zuckersäure.

Von überschüssigem Brom wird Rohrzucker unter Entwickelung von Kohlensäure und Bromoform $CHBr_3$ verkohlt; in verdünnter wässeriger Lösung erzeugt Brom d-Glykonsäure und d-Zuckersäure (HERZFELD, N. Z. 9, 183 und 200), nach GRIESHAMMER (A. ph. III, 15, 193) auch ein gummiartiges Kohlenhydrat, das bei der Hydrolyse mit Säuren Fruktose liefert.

Bei der Einwirkung von Jod auf Zuckerlösung erhält man Jodwasserstoff und Humusstoffe; Jod und zweifachkohlensaures Kalium geben Jodoform. Aus Jodkaliumlösung wird im Sonnen-

lichte Jod ausgeschieden (DURUELL, B. 8, 1470); Fluorbor wird unter Schwärzung absorbirt (BERTHELOT, A. 38, 58).

Die Halogenverbindungen der Erd- und Schwermetalle bewirken bei 100° fast sämmtlich Inversion, die ersteren nur bei Gegenwart von Wasser; besonders kräftig und unter Bräunung wirken Chlorcalcium, Chlorzink, und Eisenjodür (BERTHELOT, A. 38, 57), sowie Zinnchlorür (MAUMENÉ, C. r. 39, 442), so dass sich z. B. Zuckerlösung, die mit 0,5- bis 1 procentiger Chlorzinklösung am Wasserbade erwärmt wird, schon nach Kurzem völlig in Invertzucker verwandelt zeigt (ERWIG und KOENIGS, B. 22, 2213). Beim Kochen mit Chlorkalk entstehen nach SCHONBRODT (C. r. 52, 107) Ameisensäure, Kohlensäure, Milchsäure, und Chloressigsäure. Aluminium-, Chrom- und Eisenchlorid verursachen, besonders in alkalischer Lösung, rasche Zersetzung, wobei die beiden letzteren reducirt werden; Goldchlorid scheidet beim Kochen rothes metallisches Gold in glänzenden Flittern ab, und oxydirt den Zucker zu d-Glykonsäure (MAUMENÉ). Auf dieselbe Weise fallen aus Platinchlorid Platinmohr, und aus den Salzen des Quecksilbers und Silbers diese Metalle aus (CASASECCA, C. r. 32, 686); salpetersaures Quecksilberoxydul und Silbernitrat werden in schwach alkalischer Lösung reducirt, letzteres unter Bildung eines glänzenden Silberspiegels (SALKOWSKI, B. 13, 822; TOLLENS, Z. 32, 709), während beim Kochen in neutraler Lösung Cyansilber und oxalsaures Silber entsteht (BORODULIN, B. 5, 477).

Auch organische Chloride wirken zersetzend; erhitzt man Zucker mit Chlorkohlenstoff, $CCl_4$, in geschlossenem Rohre auf 100°, so wird er, unter Entwickelung von Kohlensäure, vollständig in Humusstoffe verwandelt (NICKLÈS, C. r. 61, 1053).

Ammoniak und Alkalien. Die unter dem Einflusse des Ammoniaks aus Zucker entstehenden Körper sind sehr verschieden beschrieben worden. THÉNARD (C. r. 52, 444) erhielt durch Einwirkung trockenen Ammoniaks bei 140° die Körper $C_{33}H_{36}N_4O_3$ und $C_{27}N_{20}O_8N_4$, in braunen, amorphen Flocken; SCHONBRODT (C. r. 52, 1071) gewann aus denselben mittelst Phosphorsäureanhydrid eine basische Substanz $C_{24}H_{13}N_3O_9$, die er Zuckernitril nennt. LABORDE (C. r. 78, 82) erhielt durch Behandeln von Zucker mit trockenem Ammoniak eine, anfangs wachsartige und opalisirende Masse, die langsam an Consistenz verlor und wieder flüssig wurde, und 7,83 Proc. Ammoniak enthielt, welches an der Luft bald entwich. Durch Auflösen von Zucker in Ammoniakwasser entsteht binnen längerer Zeit eine gelbe, zerfliessliche, in Wasser unlös-

liche Substanz (PAYEN, D. 161, 159); beim Erhitzen von Zucker mit Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 150° erhielt SCHÜTZENBERGER (A. 104, 65) eine zerfliessliche, gummöse, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, die bei der Kalischmelze, nicht aber beim Erhitzen mit Kalk, viel Ammoniak entwickelte.

Metallisches Kalium oder Natrium zersetzen den Zucker in der Wärme unter Lichtentwickelung, wobei Kohlenstoff abgeschieden, und Caramel, sowie Alkali, gebildet wird (GAY-LUSSAC, A. ch. II, 41, 398). Nach ROSENFELD (B. 23, 3147) lässt sich 1 Mol. Zucker mit 2 Mol. Natrium, bei völligem Ausschlusse von Feuchtigkeit, unzersetzt innig verreiben; berührt man aber das Gemenge mit einem feuchten Glasstabe, oder lässt feuchte Luft zutreten, so erfolgt sogleich Entzündung unter Flammenbildung und Abscheidung von viel Kohle; ein Gemenge von 1 Mol. Zucker und 0,2 Mol. Natrium, in ein Stanniolhütchen eingeschlossen und entzündet, brennt unter starkem Rauche ähnlich wie eine Pharaoschlange ab.

Beim Schmelzen mit Aetznatron liefert der Zucker Wasserstoff, Methan, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Aceton, und Furfuranderivate (GOTTLIEB, A. 52, 121); die Kalischmelze ergiebt bei 120 bis 150° viel Milchsäure und Essigsäure, bei 250 bis 350° vorwiegend Essigsäure (MAUMENÉ; ISAAC, N. 66, 39), und ausserdem auch etwas Acetol (EMMERLING und LOGES, B. 16, 837). Kocht man Zucker anhaltend mit höchst concentrirter Kalilauge, so entstehen bei 110° 7 bis 8 Proc., bei 150 bis 200° 46 Proc., und bei 200 bis 250° 33 Proc. an Essigsäure, und daneben 2 bis 3 Proc. Wasserstoff und 12 bis 13 Proc. Oxalsäure; bei starkem Ueberschusse an Kalilauge, und namentlich bei gleichzeitiger Gegenwart oxydirender Stoffe (z. B. Eisenoxyd) kann aber der Procentsatz an Essigsäure bis zum Doppelten des genannten ansteigen. Natronlauge wirkt bei weitem langsamer und schwächer als Kalilauge (CROSS und BEVAN, Centr. 93, 407). Beim Kochen von Zucker mit gewöhnlicher starker Kali- oder Natronlauge im Ueberschusse erhält man Ameisensäure, Milchsäure und Humussäuren (HOPPE-SEYLER, B. 4, 347), letztere aber nur bei Luftzutritt (HOPPE-SEYLER, H. 13, 66); bei grösserer Verdünnung, z. B. noch bei Anwendung von 2,5 Mol. Kalium- oder Natriumhydroxyd auf 100 g Zucker, tritt jedoch selbst bei längerem Kochen keine Veränderung ein (SOSTMANN, Z. 22, 173; BERENDES, Z. 22, 291; EISSFELD und FOLLENIUS, Z. 27, 727; DUBRUNFAUT, S. ind.

14, 8; BODENBENDER, Z. 36, 12), vielmehr zeigt der Zucker, selbst wenn die Temperatur bis 120° ansteigt, vollkommene Beständigkeit, wie dies bereits PÉLIGOT (C. r. 5, 26) und HOCHSTETTER (J. pr. 1843, 1) richtig bemerkten. Gegenüber den Alkalicarbonaten verhält er sich ganz ebenso (DAUBRAWA, Z. 15, 507); beim längeren Stehen von Zuckerlösungen mit Alkalien oder deren Carbonaten bei 40°, wird keine Milchsäure gebildet (MAUMENÉ; NENCKI und SIEBER, J. pr. II, 24, 503).

Kalkhydrat greift beim Erwärmen unter Luftabschluss Zuckerlösung nicht an (PELOUZE, A. ch. II, 48, 301), wohl aber beim Kochen an der Luft (DANIELL, A. ch. II, 10, 219); doch ist hierbei, nach 24 und selbst 48 Stunden, die Zersetzung, DUBRUNFAUT's, KUHLMANN's, und SOUBEYRAN's Beobachtungen zufolge, geringer als die beim Kochen neutraler Zuckerlösungen, welche innerhalb dieser Zeit schon stark zu invertiren und zu säuern beginnen. Nach DAUBRAWA (Z. 15, 507), DEGENER (Z. 32, 368), und LIESSE (Bl. Ass. 10, 566), wird desto mehr Zucker zerstört, je länger, und bei je höherer Temperatur gekocht wird; der Kalk ist dann durch Kohlensäure nicht mehr vollkommen fällbar, die Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag, und es sind in ihr caramelartige, jedoch nicht reducirende Substanzen vorhanden. Eine höhere Concentration der Zuckerlösung befördert, nach LIESSE, die Zersetzung nicht; auch HERZFELD (Z. 40, 280) konnte eine solche, bei kurzem Kochen concentrirter Zuckerlösung mit 2 Proc. Aetzkalk bei 120°, nur in geringem Maasse beobachten, und erst bei noch höherer Temperatur entstanden schwach rechtsdrehende Ueberhitzungsproducte, welche aus FEHLING'scher Lösung einen dicken grünen Niederschlag abschieden, SOLDAINI'sche aber nur wenig reducirten. Kocht man hingegen 250 g Zucker mit 250 g trocken gelöschtem Kalkpulver und 1500 g Wasser, unter Durchleiten eines Luftstromes, anhaltend bei 110 bis 120°, so ist nach 21 Tagen aller Zucker verschwunden, und es sind nur Essigsäure und andere organische Säuren vorhanden; bei Luftabschluss erfolgt eine ähnliche Zersetzung, und auch beim Kochen von 250 g Zucker nebst 250 g Kalk und 1000 g Wasser zeigen sich nach drei Tagen schon 2 bis 3 Proc. des Zuckers völlig zerstört (NIEDSCHLAG, D. Z. 12, 159). BEYTHIEN und TOLLENS (Z. 39, 918) erhielten, beim Kochen von 40 g Zucker mit 90 g Kalkhydrat und 1000 g Wasser am Wasserbade, nach drei Tagen eine nicht unbeträchtliche Menge Milchsäure; diese, und bei höherer Temperatur viel Essigsäure, beobachtete auch ISAAC (N. 66, 39).

Bei Anwendung von Baryt oder Strontian an Stelle von Kalk sind die Zersetzungen, unter den von NIEDSCHLAG eingehaltenen Verhältnissen, etwa doppelt so gross; auch hierbei erhielten TOLLENS und BEYTHIEN viel Milchsäure. Bis 80 Proc. der letzteren (vom Zuckergewichte) wird aber, neben etwas Kohlensäure und Oxalsäure, gebildet, wenn man 1 Thl. Zucker mit 3 Thln. Barythydrat und etwas Wasser auf 150° erhitzt (SCHÜTZENBERGER, B. 9, 448).

Schwefel. Beim Destilliren von Zucker mit Schwefel bilden sich nach HLASIWETZ (W. 5, 184) nur Schwefelwasserstoff und Furfuranderivate; durch starkes Erhitzen mit Natronlauge und Schwefel entsteht eine braune, schlackenartige, nach Mercaptan riechende Masse, die sich in Wasser mit dunkler Farbe löst, und von Metallsalzen graphitgrau gefällt wird. Beim Erhitzen mit Natriumsulfhydrat auf 150° erhält man Aethylmercaptan; Ammoniumsulfid erzeugt bei 130° ein stickstofffreies Oel, das 27 Proc. Schwefel enthält, und löslich in Alkohol und Aether, aber unlöslich in Wasser ist (THÉNARD, C. r. 56, 832).

Phosphor. Zuckerpulver, mit Phosphor gemischt, giebt, im Sonnenlichte binnen 24 Stunden, im Finstern langsamer, eine teigige, anfangs rothe, später schwarze Masse, wobei sich Kohlenstoff abscheidet, und neben Caramelin viel phosphorige Säure gebildet wird (VOGEL, J. ph. I, 1, 106). Phosphorsäureanhydrid wirkt in der Kälte nicht auf Zucker ein, und liefert beim Erwärmen nur humusartige und harzige Substanzen.

Kohlensäure. Während trockene Kohlensäure trockenen Zucker in keiner Weise verändert, übt sie auf denselben bei Gegenwart von Wasser eine invertirende Wirkung aus, welche zwar in der Kälte und bei gewöhnlichem Drucke nur sehr schwach ist (MALAGUTI, J. ph. II, 21, 447; LUND, B. 9, 277), in der Wärme und unter starkem Drucke aber erheblich intensiver wird (MAUMENÉ). Während eine bei 17° mit Kohlensäure gesättigte Zuckerlösung, bei dieser Temperatur erst nach 150 Tagen vollkommen invertirt war, sollte nach LIPPMANN (B. 13, 1823; Z. 30, 812) die Reaction beim Kochen unter 6 bis 10 Atm. Druck binnen einer Stunde, und auch beim Stehen unter diesem Drucke in der Kälte, binnen einigen Wochen vollendet sein; auch FOLLENIUS (N. Z. 16, 201) beobachtete, dass beim Zerstäuben siedender Zuckerlösung durch einen mit 4 Atm. Druck arbeitenden Kohlensäureinjector, in ein mit Kohlensäure von $1^{1}/_{4}$ bis $1^{1}/_{2}$ Atm. Spannung gefülltes Gefäss, vollständige Umwandlung in farblosen

sehr rein schmeckenden Invertzucker stattfinde, und begründete hierauf ein Verfahren zur Fabrikation des Invertzuckers im Grossen. VIER (Z. 39, 740) konnte indessen diese Angaben nicht bestätigen; bei ein- bis vierstündigem Erhitzen von 20 procentiger Zuckerlösung mit Kohlensäure von 4,5 Atm. Spannung auf 100°, wobei die Spannung bis 9 Atm. stieg, trat nur minimale Inversion ein, und bei 7,5 und 13 Atm. Spannung wurde bei 26 bis 30° C., sowie bei 65° C., ebenfalls kein besseres Resultat erzielt; auch nach ECKLEBEN (Z. 40, 817) fördert Kohlensäure die Inversion nur dann, wenn sie minimale Mengen anderer freier Säuren (z. B. nur 0,01 Proc. Essigsäure), oder solcher Salze (z. B. Chlornatrium) enthält, aus denen sie nach den Gesetzen der Massenwirkung etwas Säure frei zu machen vermag. FOLLENIUS hält jedoch an der Richtigkeit seiner Behauptungen fest, und auch MAUMENÉ giebt neuerdings an (J. fabr. 31, 46), er habe Zuckerlösung mit reiner Kohlensäure so vollständig invertiren können, dass die Rechtsdrehung von + 100° in eine Linksdrehung von —44° übergegangen sei.

Einer Bemerkung von DUBRUNFAUT zufolge, auf die vielleicht auch eine Aeusserung von MOHR hinzielt, soll es auf der invertirenden Kraft der Kohlensäure beruhen, dass der Champagner, obwohl er nach der Gährung mit Rohrzucker versetzt wird, später nur Invertzucker enthält. Dem oben Angeführten nach erscheint diese Deutung jedenfalls zweifelhaft, um so mehr als auch Rohrzucker, den man gewöhnlichem Weine zusetzt, allmählich invertirt wird, und hierbei in erster Linie die Säuren des Weines, namentlich die Weinsäure, in Frage kommen (MORITZ, L. J. 1884, 929 und Z. 35, 145; OMEIS, Chz. 13, 971 und Centr. 89b., 587; OSSOWSKY, Centr. 93b., 1107; KOENIG und KARSCH, F. 34, 1).

Nach FOLLENIUS' Verfahren im Grossbetriebe dargestellten Invertzucker fand JODLBAUER (Z. 38, 308) nicht vollkommen vergährbar; es hinterblieb stets ein stark linksdrehender Rückstand im Betrage von 2 bis 3 Proc.

Salzsäure. Gasförmige Salzsäure verwandelt den Zucker in ein Gemenge von Ulminsäure und Caramelin (BOULLAY, J. ph. II, 16, 172); durch concentrirte wässerige Salzsäure wird er völlig verkohlt, durch verdünnte rasch invertirt, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Lässt man z. B. eine Lösung von 19 g Zucker und 10 ccm 38procentiger, oder 20 ccm 20procentiger Salzsäure zu 100 ccm, 10 bis 12 Stunden stehen, so tritt vollkommene Inversion ein (URECH, B. 13, 1696; BORNTRAEGER, Z.

ang. 1893, 600 und 1894, 351); dies erfolgt auch in alkoholischer Lösung, und bei längerem Stehen derselben an einem kühlen Orte scheidet sich (bei genügender Concentration) der Traubenzucker allmählich krystallinisch aus. In der Wärme genügen schon sehr geringe Mengen Salzsäure zur Inversion; nach SOXHLET (J. pr. II, 21, 229) ist diese vollständig, wenn man z. B. 9,5 g Zucker mit 800 ccm Wasser und 100 ccm $^1/_5$-Normalsalzsäure (also Salzsäure von 0,09 Proc.) 30 Minuten auf 100° erhitzt, und nach MAUMENÉ (J. fabr. 31, 46 und 32, 39) braucht man sogar eine Lösung von 1 Thl. Zucker in 5 bis 6 Thln. Wasser nur mit 0,001 Proc. Salzsäure höchstens fünf Minuten lang zu kochen, um die Rechtsdrehung von $+100°$ in eine Linksdrehung von $-44°$ übergehen zu sehen. Wie schon WILHELMY (P. I, 81, 413) und OSTWALD (J. pr. II, 29, 391) hervorhoben, und ECKLEBEN (Z. 40, 817) sowie WOHL (B. 23, 2088) bestätigten, hängt die Inversion nur vom Verhältnisse zwischen den Mengen der Säure und des Wassers, nicht aber von der Menge des anwesenden Zuckers ab (s. unten); trägt man daher in heisse verdünnte Salzsäure, z. B. $^1/_{20}$-Normalsäure, Zucker bis zur Syrupsdicke ein, so erhält man concentrirte, sehr säurearme Invertzuckersyrupe, und selbst eine 92,6 procentige Zuckerlösung giebt, mit 0,01 Proc. Salzsäure eine Stunde bei 105 bis 110° geschmolzen, eine gelbliche, stark hygroskopische, bonbonähnliche Masse wasserfreien Invertzuckers.

Bei fortgesetztem Kochen einer Zuckerlösung mit Salzsäure tritt Zersetzung ein, deren Hauptproducte Ameisensäure, Lävulinsäure, und Humusstoffe sind; bei Anwendung zwölfprocentiger Salzsäure im Wasserstoffstrome bei 110° entweicht aber ausserdem auch Kohlensäure (bis zu 1 Proc.) und Furfurol (BERTHELOT und ANDRÉ, C. r. 119, 711). Durch 17stündiges Erhitzen von 10 g Zucker mit 50 g Wasser, 5 g Salzsäuregas enthaltend, gewannen CONRAD und GUTHZEIT aus je 100 Thln. Zucker 13,80 bis 15,29 Thle. Ameisensäure, 33,20 bis 34,81 Thle. Lävulinsäure und andere Säuren, 15,41 bis 18,90 Thle. Humusstoffe, und 14,52 bis 20,60 Thle. Glykose; zuerst und vorzugsweise wird die Fruktose zerstört, aber auch der Traubenzucker wird bei so langer Kochdauer schon merklich angegriffen, und dadurch die Menge der Lävulinsäure erheblich vermehrt (B. 18, 439; 19, 2569 und 2575; Z. 35, 313). Bringt man auf die nämliche Zuckermenge (20 g) wachsende Mengen Salzsäure zur Einwirkung (50 ccm, enthaltend 4,49, 5,11, 9,40 g Salzsäuregas), so wird auch mehr Huminsubstanz abgeschieden (3,65, 3,80, 5,40 g), und mit zunehmender

Concentration der Säure wird dieselbe reicher an Kohlenstoff (CONRAD und GUTHZEIT, B. 19, 2849).

Mit dem Sammelnamen **Huminsubstanzen** pflegt man die braunen bis schwarzen, amorphen, in chemischer Hinsicht noch sehr wenig erforschten Körper zu bezeichnen, die zuerst (1786) ACHARD aus dem Torfe und der Ackerkrume isolirte, und die bei vielen chemischen und physiologischen Zersetzungsprocessen, und zwar nach KOSTYTSCHEFF (A. a. 17, 17) auch bei solchen, die gewissen Mikroorganismen zuzuschreiben sind, vorkommen und auftreten. Sie finden sich in grösserer Menge, und zwar vermuthlich als Abkömmlinge der Gerbsäurederivate absterbender Pflanzentheile, oder als Producte gewisser Pflanzenkrankheiten, im faulen Holze (HOPPE-SEYLER, H. 13, 66; BRACONNOT, A. ch. II, 12, 190; LEFORT, Z. ch. 1867, 669; LIEBERMANN und LETTENMAYER, B. 7, 408; DETMER, L. V. 14, 267), sodann in der Braunkohle (HOPPE-SEYLER, H. 13, 108), in manchen Gewässern (BERZELIUS, P. 29, 3 und 238), im Torfe (GREGORY, A. 41, 365), und im sog. Dopplerit, einem in manchen Torflagern vorkommenden Minerale, das wesentlich aus den Kalk- und Magnesiumsalzen gewisser Humussäuren besteht (MAYER, L. V. 29, 313; DEMEL, M. 3, 763; HARZ, Chz. 12, R. 168; FRÜH, „Ueber Torf und Dopplerit“, Zürich 1883); sie bilden sich ferner bei der Elektrolyse verdünnter Ammoniak- und Aetzkali-Lösungen mittelst Retortenkohle (MILLOT, Bl. II, 33, 263), bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Pyrogallol, Protocatechusäure, und ähnliche aromatische Stoffe (HOPPE-SEYLER, H. 13, 100), sowie endlich beim andauernden Kochen von Kohlenhydraten, namentlich Zuckerarten, mit Säuren. Als Zersetzungsproducte der letztgenannten Stoffe treten sie möglicherweise auch zuweilen im Harne auf (SALKOWSKI, H. 17, 228). Alle diese Humusstoffe werden in der Regel für identisch, oder mindestens für nahe verwandt angesehen, wenngleich verschiedene Forscher sich ausdrücklich hiergegen ausgesprochen haben (EGGERTZ, Centr. 89, 343; SOSTEGNI, L. V. 32, 9). Bestimmtes in dieser Hinsicht anzugeben, ist jedoch sehr schwierig, da es auch von den relativ am besten untersuchten Huminstoffen, den aus Zucker gewonnenen, bekannt ist, dass sie je nach der Menge, Concentration, und Temperatur der angewandten Säure, und je nach der mehr oder minder beschränkten Freiheit des Luftzutrittes, in sehr verschiedenen Modificationen erhalten werden, deren Zusammensetzung zwischen 62,3 bis 66,5 Proc. Kohlenstoff und 3,7 bis 4,6 Proc. Wasserstoff schwankt

(CONRAD und GUTHZEIT, B. 19, 2850). Manche derselben zersetzen sich schon im diffusen Lichte, unter Sauerstoffabsorption, Kohlensäureabgabe, Gelbfärbung und Bildung löslicher Producte (BERTHELOT und ANDRÉ, C. r. 114, 41), andere entwickeln beim Trocknen schon bei 100 bis 110° Kohlensäure, Wasser, und Ameisensäure (SESTINI, G. 10, 240), endlich zeigen sie fast alle ein starkes Absorptionsvermögen für Ammoniak und für Salze jeder Art, und erschweren durch diese Umstände die Ermittelung richtiger Formeln in ausserordentlicher Weise.

Nach den Untersuchungen von MULDER (J. pr. I, 21, 203; 32, 331), STEIN (A. 30, 84), MALAGUTI (A. ch. III, 54, 507), SESTINI (G. 10, 121, 240, 355), und HOPPE-SEYLER (H. 13, 93) kann angenommen werden, dass beim 24- bis 36stündigen Kochen von 1 Thl. Zucker mit 3 bis 4 Thln. Salzsäure von 20 bis 25 Proc. wesentlich vier Substanzen gebildet werden: Ulmin und Humin, Ulminsäure und Huminsäure, deren Zusammensetzung nach MULDER $C_{40}H_{32}O_{16}$, $C_{40}H_{30}O_{15}$, $C_{40}H_{28}O_{12}$, $C_{40}H_{24}O_{12}$, nach STEIN $C_{24}H_{16}O_{8}$, $C_{24}H_{18}O_{9}$, $C_{24}H_{12}O_{6}$, $C_{24}H_{14}O_{7}$ ist.

Ulmin und Humin, mit verdünnten Säuren abgeschieden, zeigen nach FRÜH (a. a. O.) zunächst feinste, ovale, blass- bis rothgelbe Kügelchen von 0,001 mm Durchmesser, die sich in lebhafter BROWN'scher Bewegung befinden, durch Apposition allmählich zu grösseren Gebilden von $^1/_{130}$ bis $^1/_{600}$ mm Durchmesser wachsen, und sich schliesslich zu gitterartigen homogenen Plättchen verschmelzen; einzelne solche, jedoch weniger homogenen Plättchen, sowie einzelne schöne Kugeln von $^1/_{300}$ bis $^1/_{400}$ mm Durchmesser, die sehr charakteristische Quetschfiguren aufweisen, sind jedoch auch schon von Anfang an vorhanden. Mit concentrirten Säuren abgeschieden, bilden Ulmin und Humin feine, nach dem Trocknen tief mattschwarze Körnchen und homogene Platten, denen nur einzelne hellere, nach dem Trocknen gelbbraune Kügelchen, von $^1/_{600}$ mm Durchmesser, beigemischt sind.

Ulmin und Humin sind in Wasser wenig, in Alkohol und kalten Alkalien gar nicht löslich, und quellen mit heissen Alkalien schwierig und langsam zu schlüpfrigen Massen auf, die wesentlich Alkalisalze der Ulmin- und Huminsäure enthalten (HOPPE-SEYLER, H. 13, 66).

Ulminsäure und Huminsäure bestehen, nach FRÜH, aus mikroskopischen homogenen Plättchen, die getrocknet ein glänzendes, chokoladenbraunes, das Licht wie Glimmer reflectirendes,

leicht abfärbendes Pulver darstellen; sie lösen sich wenig in kaltem, etwas in heissem Wasser, ziemlich leicht in den Lösungen gewisser Phosphate, z. B. Ammoniumphosphat (DETMER, L. V. 14, 267), sowie in Seifenlösung (BORNTRAEGER, Centr. 93, 486), und sehr leicht in fünfprocentiger Kalilauge, aus welcher Mineralsäuren sie in Form amorpher, in Alkohol unlöslicher Gallerten wieder ausfällen. In der Kälte lösen sie sich auch unzersetzt in unterchlorigsauren Alkalien, beim Erwärmen tritt aber unter heftiger Gasentwickelung Zerfall ein, und es entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Mellithsäure, Chloroform und ein prächtig rother, nicht näher untersuchter Stoff (FRÜH; BARTOLI und PAPASOGLI, G. 15, 446); dieselben Substanzen erhält man bei der Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel. Gegen schmelzendes Kali verhalten sich Ulmin- und Huminsäure sehr resistent; erst bei 240 bis 250° werden sie angegriffen, und ergeben dann Brenzcatechin, Protocatechusäure, Oxalsäure, fette Säuren, darunter Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, und Palmitinsäure, sowie einen grösseren Procentsatz Hymatomelansäure (DEMEL, M. 3, 769; UDRÁNSZKY, H. 11, 537 und 12, 33; HOPPE-SEYLER, H. 13, 66). Die letztere, $C_{26}H_{20}O_9$ oder $C_{26}H_{22}O_9$, stellt eine braune, amorphe, hygroskopische Masse dar; aus alkalischer Lösung durch Säurezusatz frisch abgeschieden, ist sie eine leicht in Alkohol, wenig in Wasser, gar nicht in Aether lösliche Gallerte, nach dem Verdunsten der alkalischen Lösung aber verbleibt sie als braune, bei 100° schmelzende Masse, die sich nunmehr auch in Alkohol nicht löst, und beim Erhitzen mit 5 Thln. Aetzkali auf 140°, Ameisensäure, Essigsäure, und etwas Protocatechusäure ergiebt (HOPPE-SEYLER, a. a. O.).

Nach MULDER und FRÜH (a. a. O.) bildet die Huminsäure verschiedene Alkalisalze, deren einige in Wasser und in überschüssigem Alkali schwer löslich, andere in Wasser leicht löslich sind, und in diesem aufgelöste Metall- und Erdalkalisalze ausfällen. Als huminsaures Ammoniak sprach SOSTMANN (Z. 17, 56) den Farbstoff der Zuckerrübe an, der aber nach LÖW (Chz. 12, 790) und REINKE (H. 6, 263; Z. 32, 897) in Wirklichkeit ein Chinon-artiger, dem Alkannaroth verwandter Körper zu sein scheint. Nach EGGERTZ (Centr. 89, 343) wirkt Ammoniak auf Huminsäure nicht allein salzbildend ein, sondern es entstehen zugleich auch stickstoffhaltige Substanzen complicirterer Natur. Die Erdalkali- und Metallsalze der Huminsäure sind in Wasser vollkommen unlöslich.

Berthelot und André (C. r. 112, 916 und 1237) fanden die Huminsäure, die sich beim Kochen von Zucker mit Salzsäure abscheidet, $C_{18}H_{16}O_7$ zusammengesetzt, doch ist dieselbe sehr unbeständig, und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserabspaltung in das Anhydrid $C_{18}H_{14}O_6$ über; bei 100° getrocknet, ist dieses eine braune amorphe Masse, die sich beim Uebergiessen mit Wasser unter Aufquellen nur wenig löst, aber eine bedeutende Wärmemenge, + 13,7 Cal. für jedes Molecül entwickelt. Die Verbrennungswärme der Huminsäure ist, bei constantem Volumen 5880 cal. für 1 g und 5962,3 Cal. für 1 g-Mol., die Bildungswärme 699,8 Cal.; die Bildungswärme aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Wasser berechnet sich auf — 628 Cal. es wird also bei der, zur Bildung der Huminstoffe führenden Condensation und Deshydratation, eine grosse Wärmemenge frei. Mit concentrirten Alkalien liefert das Huminsäure-Anhydrid unter geringer Wärmeentwickelung die Verbindungen $C_{18}H_{13}K_3O_7$ + $xH_2O$ und $C_{18}H_{13}Na_3O_7$ + $xH_2O$, welche unbeständig und in Wasser unlöslich sind; bei andauerndem Waschen mit Wasser gehen sie in die Verbindungen $C_{18}H_{15}KO_7 + H_2O$ und $C_{18}H_{15}NaO_7$ + $H_2O$ über, die auch aus Huminsäure-Anhydrid und verdünnten Alkalien, unter starker Quellung und beträchtlicher Wärmeentwickelung (+ 18 Cal. für 1 Mol.) entstehen, unlöslich und sehr beständig sind, und an verdünnte Säuren alles Alkali abgeben; umgekehrt aber bildet Huminsäureanhydrid mit Chlorkalium etwas freie Salzsäure und huminsaures Kalium. Ammoniak wirkt auf Huminsäure substituirend, und es entstehen Derivate amidirter Säuren, z. B. $C_{36}H_{33}NO_{13}$ und $C_{56}H_{47}NO_{19}$; die Salze der Erdalkalien sind in Wasser unlöslich und sehr beständig, auch existiren eine Reihe schwerlöslicher Doppelverbindungen, zu deren Bildung die Humate in ähnlicher Weise hinneigen sollen wie die Silikate.

Sestini (G. 10, 240 und 355; L. V. 26, 285 und 27, 163) erhielt als Zersetzungsproducte des Zuckers: Ameisensäure, Methylaldehyd, Sacchulmin, sacchulmige Säure, und Sacchulminsäure. Die Sacchulminsäure, $C_{11}H_{10}O_4$ oder $C_{44}H_{40}O_{16}$, bildet, aus alkalischer Lösung durch Säuren gefällt, eine glänzend schwarze Masse; unter 100° getrocknet ist sie in Alkohol und in Alkalien löslich, in Wasser wenig löslich, und in Aether und Säuren unlöslich, oberhalb oder bei 100° getrocknet, löst sie sich in Alkohol nicht, in Alkalien nur theilweise, und in Wasser nur sehr schwierig. Aus der alkoholischen Lösung fällt Silbernitrat das

Salz $C_{44}H_{39}AgO_{16}$, aus der alkalischen das Salz $C_{44}H_{36}Ag_4O_{16}$, auch ist ein Baryumsalz $(C_{44}H_{36}O_{14})_4 . Ba_2 + 2H_2O$, sowie ein Bleisalz bekannt; die Alkalisalze kommen nach DIGUET und BAUDET (Bl. Ass. 5, 639) bis zu 1 Proc. in manchen Melassen vor, und machen auch verdünntere Lösungen sehr zähflüssig und stark schäumend. Lässt man auf Sacchulminsäure mehrere Tage Brom einwirken, so entsteht Sesquibrom-Oxysacchulminsäure, $C_{44}H_{36}Br_6O_{22}$, als orangegelbe, in Wasser und Aether unlösliche, in Alkohol und Alkalicarbonaten lösliche Masse, die sich bei 100° zersetzt; mit Chlor erhält man einen ganz analogen Körper, $C_{44}H_{32}Cl_8O_{24}$, der sich aus Essigsäure in Krystallen vom Schmelzp. 175° abscheidet, und beim Kochen mit Kalilauge Oxysacchulminsäure $C_{44}H_{32}O_{24}$ liefert, die sich leicht in Wasser löst, und mit Kupfervitriol ein Salz $C_{44}H_{30}CuO_{24}$ ergiebt.

Das Sacchulmin, $C_{44}H_{38}O_{15}$, ist in Kalilauge unlöslich, wird von Chlor und Brom in die nämlichen Derivate wie die Sacchulminsäure übergeführt, von Kaliumchlorat und Salzsäure aber in Trichloroxysacchulmid $(C_{11}H_8Cl_3O_6)n$ verwandelt (SESTINI, G. 12, 292). Die sacchulmige Säure soll in heisser Kalilauge leicht löslich sein, ist aber sonst bisher nicht näher beschrieben; FRÜH konnte sie nicht erhalten, und erklärt sie für ein Gemisch von Ulminsäure und Sacchulminsäure.

Was die aus anderen Quellen stammenden Huminstoffe anbelangt, so hat die Huminsäure aus Dopplerit nach MAYER (L. V. 29, 313) die Formel $C_{24}H_{28}O_{14}$, die aus Braunkohle $C_{26}H_{22}O_{10}$ (HOPPE-SEYLER, H. 13, 108), die aus faulem Holze $C_{24}H_{10}O_{10}$ nach THÉNARD, $C_{24}H_{30}O_{17}$ nach LEFORT (Z. ch. 1867, 669), und $C_{60}H_{54}O_{27}$ nach DETMER (L. V. 14, 267); letztere bildet die Salze

$$C_{60}H_{46}Ag_8O_{27},\quad C_{60}H_{46}(NH_4)_2Ca_3O_{27},\quad \text{und}\quad C_{60}H_{46}(NH_4)_2Fe_2O_{27}.$$

Die Ulminsäure hat nach MALAGUTI (A. ch. III, 54, 407) und TERREIL (Bl. II, 44, 2) die Zusammensetzung $C_{24}H_{24}O_{12}$; DEMEL (M. 3, 763) hält aber diese Substanz, deren Baryumsalz $C_{24}H_{22}BaO_{12}$ eine braune Masse bildet, für ein Anhydrid der von ihm im Dopplerit aufgefundenen Säure $C_{24}H_{28}O_{14}$.

**Flusssäure.** Aehnlich wie Salzsäure wirkt auch die Flusssäure auf Zucker ein; eine Lösung, die 0,01 Proc. Flusssäure von 36 Proc. enthält, invertirt reine Zuckerlösung binnen acht Tagen auch schon in der Kälte sehr merklich (HERZFELD und PAETOW, Z. 41, 678).

Schwefelsäure. In eiskalter concentrirter Schwefelsäure löst sich Zucker ohne Zersetzung auf; beim geringsten Erwärmen tritt jedoch vollständige Verkohlung ein, wobei, neben Ameisensäure, ein Gemenge von schwefliger Säure, Kohlensäure, und Kohlenoxyd entweicht, in welchem das letztere überwiegt (FILHOL, A. 56, 219; MARCHAND, A. 60, 262). Setzt man nach SIMMLER (Centr. 62, 378) zu 1 Vol. concentrirter Zuckerlösung langsam ein gleiches Vol. concentrirter Schwefelsäure, so soll unter mässiger Erhitzung eine braune Masse entstehen, der Wasser eine prächtig blau fluorescirende Säure entzieht; SACHSSE und andere Forscher haben diese Angabe nicht bestätigt gefunden, und es ist vielleicht anzunehmen, dass das aus dem Zucker gebildete Furfurol, mit irgend einer, in der Schwefelsäure gelöst gewesenen Substanz, zufälligerweise den Farbstoff hervorgebracht hat. Dass nämlich Rohrzucker, mit Schwefelsäure auf 80 bis 90° erhitzt, und dann mit Wasser gekocht, neben Essigsäure und Huminstoffen, eine bedeutende Menge Furfurol abspaltet, haben CROSS und BEVAN (S. 38, 667) besonders nachgewiesen.

Erwärmt man starke Schwefelsäure mit überschüssigem Zucker, so entweichen grosse Mengen schwefliger Säure, und unter den Nebenproducten findet sich auch ein kleiner Procentsatz Pyromellithsäure $C_6H_2(COOH)_4$, oder Benzoltetracarbonsäure (GIRARD, Bl. III, 11, 389).

Verdünnte Schwefelsäure invertirt Zuckerlösungen schon in der Kälte, und sehr rasch beim Kochen; nach MAUMENÉ (J. fabr. 31, 46 und 32, 39) lässt sich bereits bei fünf Minuten langem Erhitzen einer Lösung von 1 Thl. Zucker in 5 bis 6 Thln. Wasser mit 0,001 Proc. Schwefelsäure völlige Inversion, und Umkehrung der Drehung von + 100° in — 44° erzielen. Erwärmt man nach BURKHARD (N. Z. 14, 176) eine Lösung von 400 g Zucker und 100 ccm Schwefelsäure (1,25 g $H_2SO_4$ enthaltend) in einem Liter Wasser, im 50° C. heissen Wasserbade allmählich bis 68° C., kühlt dann sofort mit Eiswasser, und neutralisirt mit Baryumcarbonat, so erhält man eine etwa 50procentige wasserhelle Lösung von reinem Invertzucker.

Bei längerem Kochen von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure tritt Zersetzung ein. Lässt man, nach DUBRUNFAUT, eine Lösung von 100 g Zucker und 0,272 g Schwefelsäure in einem Liter Wasser 35 Stunden an freier Luft sieden, wobei das verdampfende Wasser zeitweilig ersetzt wird, so vermindert sich zunächst die Rotation infolge der Inversion, macht aber dann wieder einer

starken Rechtsdrehung Platz; es zeigt sich hierbei, dass die eine Hälfte des Zuckers, die Fruktose, völlig zerstört und in Ameisensäure und Huminstoffe verwandelt ist, während die andere, der Traubenzucker, noch kaum Veränderung erlitten hat, und sogar ohne Schwierigkeit krystallisirt gewonnen werden kann. CONRAD und GUTHZEIT bestätigten dieses Verhalten ebenfalls, und erhielten, infolge dieser grösseren Resistenz der d-Glykose gegen Schwefelsäure, beim Kochen von Rohrzucker mit dieser Säure weit weniger Lävulinsäure, als (unter sonst gleichen Umständen) mit Salzsäure; es lieferten nämlich 100 g Rohrzucker 43,3 Thle. Traubenzucker, 17,5 Thle. Lävulinsäure und andere Säuren, 8,1 Thle. Ameisensäure, und 16,6 Thle. Humussubstanz (B. 18, 439 und Z. 35, 313; B. 19, 2569 und 2849).

Die Humusstoffe scheiden sich, bei Anwendung von Schwefelsäure, in grösseren platten Körpern von $^1/_{700}$ bis $^1/_{800}$ mm Durchmesser ab (FRÜH, a. a. O.). Ob sie, wie aus den Angaben MULDER's, STEIN's, u. MALAGUTI's (a. a. O.) hervorzugehen scheint, mit den durch Kochen mittelst Salzsäure gebildeten identisch sind, bleibt jedenfalls fraglich; nach CONRAD und GUTHZEIT (B. 18, 443), sowie CROSS und BEVAN (S. 38, 667), wäre es nicht der Fall, doch sind die von diesen Forschern aufgestellten Formeln unsicher, da die Substanzen bei 130° getrocknet wurden, also wahrscheinlich schon verändert waren. Die von MULDER (A. 36, 243) beschriebenen sauren Zersetzungsproducte sind nach TOLLENS und GROTHE (B. 7, 1375) überhaupt keine einheitlichen Substanzen, und bestehen zum grossen Theile aus Lävulinsäure.

In Chlorsulfonsäure, $SO_3HCl$, löst sich Rohrzucker unter Bildung von Glykose- und Fruktose-Tetrasulfosäure (CLAËSSON, J. pr. II, 20, 28).

Schweflige Säure. Auch schweflige Säure invertirt Zucker rasch, besonders in der Wärme, und es wird dabei nur ein sehr kleiner Theil derselben in Schwefelsäure übergeführt; die Zuckerlösung muss jedoch neutral sein, da die Gegenwart von organischen Alkalisalzen den Vorgang verlangsamt, die von freien Alkalien oder Alkalicarbonaten ihn verhindert (BODENBENDER und BERENDES, Z. 23, 21; PRINSEN-GEERLIGS, Z. 44, 302). Erhitzt man reine Zuckerlösung von 16 bezw. 30 Proc. mit schwefliger Säure von 0,5 bezw. 0,5 bis 1 Proc. in geschlossenen Gefässen am Wasserbade auf 100°, so ist nach 15 bezw. 30 Minuten bereits vollständige Inversion eingetreten; ein solches Verfahren würde

sich zur fabrikmässigen Darstellung des Invertzuckers im Grossen eignen (TUMMELEY, Z. 39, 745).

Salpetersäure. Durch Salpetersäure wird Rohrzucker rasch invertirt, und zwar genügen, nach BOUCHARDAT, schon 0,001 Proc. zur völligen Inversion. Beim Erwärmen von Zucker und Salpetersäure entstehen, nach HEINTZ (P. 61, 315) und HORNEMANN (J. pr. I, 89, 300), unter sehr heftiger Reaction zunächst Zuckersäure, und sodann Rechtsweinsäure, Traubensäure, Cassonsäure und Oxalsäure; letztere wurde auf diese Weise 1776 zuerst von SCHEELE erhalten. Erhitzt man 3 Thle. Zucker mit 2 Thln. Salpetersäure und 1 Thl. Wasser, so entwickelt sich viel Blausäure, und wenn man diese abdestillirt und neue Salpetersäure hinzufügt, so entsteht noch mehr von derselben (BURLS, EVANS und DESCH, N. 68, 75); mittelst salpetriger Säure kann man ebenfalls Blausäure erhalten.

Uebermangansäure. Kaliumpermanganat wird durch Zuckerlösung schon in der Kälte reducirt; ist wenig Zucker und viel freies Alkali vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit grün, indem mangansaures Kalium entsteht, wirkt aber überschüssiger Zucker längere Zeit hindurch, so färbt sie sich braun, und scheidet Manganoxydul und Mangansuperoxyd ab (MENDELEJEFF). Der Zucker wird nach LIEBIG und PELOUZE (A. 19, 279), BRUNNER (B. 12, 524), und HEYER (A. ph. III, 20, 336; Z. 32, 609), zu Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, und Oxalsäure oxydirt, und zwar entsteht die letztere vorzugsweise bei der Arbeit in verdünnter Lösung, während man bei höherer Concentration nur Ameisensäure und desto mehr Kohlensäure erhält, je höher Temperatur und Concentration gewählt wurden.

Nach MAUMENÉ (Bl. II, 22, 2 und 30, 99; J. fabr. 27, 29; Chz. 11, 1520) sind diese Säuren jedoch nur die Endproducte einer Zersetzung, deren Mittelglieder man isoliren kann, wenn man eine Lösung von 100 g Zucker in 400 bis 600 g eiskaltem Wasser bei 0° langsam mit einer Lösung von 100 g Kaliumpermanganat in 1200 bis 1800 g Wasser versetzt; diese wird entfärbt, die Temperatur steigt anfangs allmählich auf 20 bis 25°, sodann plötzlich auf 45 bis 50°, und das von den ausgeschiedenen Manganoxyden getrennte Filtrat, das eine helle, nicht mehr süsse, stark rechtsdrehende Flüssigkeit darstellt, soll die Kaliumsalze der Diepinsäuse $C_2H_4O_4$, der Triejinsäure $C_3H_6O_5$, der Hexenensäure $C_6H_{12}O_7$, und der Hexepinsäure $C_6H_{12}O_8$ ent-

halten. Die Hexenensäure hat indess MAUMENÉ später als vermuthlich identisch mit d-Glykonsäure bezeichnet.

Die Triejinsäure ist durch Bleizucker, die Hexepinsäure durch Bleiessig fällbar, und aus den Bleisalzen können, mittelst Schwefelwasserstoff, die freien Säuren gewonnen werden, welche sich auch in verdünnten Zuckerlösungen, die längere Zeit der Luft ausgesetzt waren, vorfinden sollen; das hexepinsaure Kalium bildet orthorhombische, in Wasser schwer lösliche Krystalle, und das triejinsaure Natrium, Calcium und Blei sind gleichfalls krystallinisch. Die Silbersalze, im Finstern getrocknet, explodiren beim Erwärmen; Silbernitrat wird von beiden Säuren, im Sonnenlichte, unter Bildung eines Silberspiegels reducirt; Eisenvitriol erzeugt ockerartige, vollständig unlösliche Niederschläge. Das Kaliumsalz der Diepinsäure bildet farblose Prismen, die in Wasser sehr löslich sind; die Lösung wird von Bleizucker gefällt, und reducirt FEHLING'sche Lösung, sowie Silber- und Goldsalze.

Andere Forscher haben die Existenz dieser Säuren bezweifelt, oder sie, wie z. B. BRUNNER (B. 12, 542), für Gemenge von Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure erklärt. Nach LIPPMANN aber (B. 26, 3060), kann man, bei genauer Befolgung der Vorschriften MAUMENÉ's, allerdings gewisse Zwischenproducte erhalten, auf die jedoch die Beschreibungen jenes Forschers nicht stets zutreffen. Die sogen. Diepinsäure MAUMENÉ's scheint, was dieser schon selbst als möglich ausgesprochen hat, nichts weiter als Glyoxylsäure zu sein. Von der Hexepinsäure hat MAUMENÉ vermuthet (C. r. 102, 1038), sie sei identisch mit der Oxyglykonsäure von BOUTROUX (C. r. 102; 924; 111, 185); da diese aber nicht das schön krystallisirte Kaliumsalz MAUMENÉ's giebt, so ist vielleicht an die isomere, von TIEMANN (Z. 40, 787) durch Oxydation d-glykonsauren Calciums mit Brom dargestellte Säure zu denken, deren Kaliumsalz gut krystallisirt. Die Triejinsäure endlich ist nach LIPPMANN wahrscheinlich mit der Oxybrenztraubensäure $C_3H_4O_4$, d. i. COOH.CHOH.COH oder COOH.CO.$CH_2$OH, identisch, welche WILL (B. 24, 406) bei der Behandlung nitrirter Cellulose mit Alkali gewann, und deren Verbindungen mit Phenylhydrazin bezw. Hydroxylamin bereits FISCHER (B. 20, 823) und NASTVOGEL (A. 248, 87), bezw. SÖDERBAUM (B. 25, 904) darstellten. Die freie Säure ist ein stark saurer Syrup, der allmählich zu einer spröden gelblichen Masse erstarrt, sich leicht in Wasser, nicht aber in absolutem Alkohol und Aether löst, Linksdrehung zeigt, und FEHLING'sche Lösung sowie ammo-

niakalische Silberlösung stark reducirt, letztere unter Spiegelbildung. Die Salze, auch das Cadmiumsalz $(C_3H_3O_4)_2 . Cd + 4 H_2O$, das eine weisse schwere Masse darstellt, sind in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich; das Bleisalz jedoch löst sich nicht in Wasser, wohl aber in überschüssigem Bleiessig. Möglicherweise ist auch die, durch Oxydation des Traubenzuckers mit FEHLING'scher Lösung dargestellte sogen. Tartronsäure, in Wirklichkeit Oxybrenztraubensäure gewesen.

Phosphorsäure. Durch verdünnte Phosphorsäure wird der Zucker rasch und vollständig invertirt; beim Destilliren von Rohrzucker mit concentrirter Phosphorsäure entweicht Ameisensäure und viel Furfurol (EMMET, J. pr. I, 12, 120). Nach DUBRUNFAUT wirkt indessen die Phosphorsäure viel schwächer invertirend, als selbst viele organische Säuren.

Organische Säuren. Auch die organischen Säuren, namentlich die stärkeren, z. B. Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Salicylsäure, u. s. f., verursachen Inversion, und liefern dabei sehr reine, von Nebenproducten freie Reactionsmassen (DUBRUNFAUT; PELLET und PASQUIER, J. fabr. 18, 33); ähnlich, wenn auch langsamer, wirken aber auch schwächere Säuren, wie z. B. Bernsteinsäure, Milchsäure (BOURQUELOT, C. r. 97, 1000), Amidosuccinaminsäure (CLAASSEN, Z. 44, 693), und selbst Stearinsäure (STAMMER, Z. 9, 426).

In der Kälte invertirt Weinsäure den Rohrzucker, auch bei lange andauernder Berührung nicht (MAUMENÉ), bei 100° genügt aber nach DUBRUNFAUT, sowie nach KLEIN und FRÉCHON (C. r. 104, 511) 0,01 Proc., angeblich sogar 0,00001 Proc., zur Inversion auch concentrirter Lösungen. Dass ganz schwach saure Lösungen, mit 80 bis 85 Proc. Zucker, bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen auf 120°, völlig und fast ohne jede Bräunung invertirt werden, bestätigte ECKLEBEN ebenfalls (Z. 40, 817), und WEISBERG (Bl. Ass. 9, 862) sah, beim Erwärmen einer 34,75° polarisirenden Zuckerlösung mit nur einem Tropfen Essigsäure auf 100°, die Rechtsdrehung nach drei Stunden gänzlich verschwinden und bald der maximalen Linksdrehung Platz machen. Beim halbstündigen Kochen einer Zuckerlösung mit 5 Proc. Essigsäure oder Ameisensäure geht dieselbe völlig in reinen, ganz unzersetzten Invertzuckersyrup über (JUNGFLEISCH und GRIMBERT, C. r. 108, 144), und das nämliche Ergebniss liefert nach PAVY sieben Minuten langes Kochen mit zweiprocentiger Citronensäure; langsamer erfolgen diese Umwandlungen, wenn man weniger

Säure in verdünnterer Lösung anwendet (BISHOP, Bl. Ass. 5, 647; Z. 38, 1054).

Durch die Pektinsäuren, namentlich durch Parapektinsäure, wird der Zucker bei höherer Temperatur (90° C. und darüber) gleichfalls rasch und energisch invertirt (HERZFELD, Z. 43, 173).

Gesetze der Inversion. Dass der im Vorstehenden, sowie schon bei der Besprechung des Invertzuckers, näher geschilderte Zerfall des Rohrzuckers in Traubenzucker und Fruktose gewisse Regelmässigkeiten erkennen lasse, ist schon frühzeitig bemerkt worden, obwohl es an eigentlich systematisch angestellten Versuchsreihen fehlte, und viele Forscher bemühten sich, bestimmte diese Reaction beherrschende Gesetze aufzufinden. Da nun die Inversion des Zuckers in sehr einfacher Weise verläuft, und in ihrem Fortgange durch polarimetrische Analyse stets scharf verfolgt werden kann, so ist es leicht verständlich, dass sie für die theoretische Entwickelung der Verwandtschaftslehre eine ungewöhnlich wichtige Bedeutung erlangt, und den Gegenstand mannigfacher näherer Untersuchungen gebildet hat.

Auf Grund der Ueberlegung, dass die Geschwindigkeit einer Umwandlung, von der nur ein einziger Stoff betroffen wird, beständig abnehmen müsse, kam schon WILHELMY (P. I, 81, 413) auf deductivem Wege zu dem Ergebnisse, die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers durch eine gegebene Säuremenge sei in jedem Momente der noch vorhandenen Menge unveränderten Zuckers proportional.

Bezeichnet man die anfängliche Menge des Zuckers mit $B$, und die in jedem Zeitelemente $dt$ invertirte Zuckermenge mit $dB$, und ist, $t$ Minuten nach Beginn der Reaction noch $(B-x)$ unveränderter Zucker vorhanden, so hat man $-\frac{dB}{dt} = c \,.\, a \,.\, B$, in welchem Ausdrucke $c$ von der Natur, und $a$ von der Menge der Säure abhängt; da zur Zeit $t = 0$ die Zuckermenge $B$ vorhanden war, so ergiebt die Integration obiger Gleichung $log\ nat\ B - log\ nat\ (B-x) = c \,.\, a \,.\, t$, oder $log\ nat\ \frac{B}{B-x} = c.a.t$, demnach $c = log\ nat\ \frac{B}{B-x} \cdot \frac{1}{a.t}$. Betrachtet man die ursprüngliche Zuckermenge als Einheit, setzt also $B = 1$, so ist $c = \frac{1}{a.t} \cdot log\ nat\ \frac{1}{1-x}$; bei äquivalenter Säuremenge, bezw. gleicher molecularer Concentration der Säure, kann man für die Normallösung $a = 1$

annehmen, und hat dann $c = \frac{1}{t} \cdot log\ nat\ \frac{1}{1-x}$, oder, wenn man zu BRIGG'schen Logarithmen übergeht, $c = \frac{1}{0,4343\,t} \cdot log\ \frac{1}{1-x}$; statt des meist sehr kleinen Werthes $c$ pflegt man $C = 10\,000\,c$ anzugeben. Die von WILHELMY vorgenommene experimentelle Prüfung, ob $c$, d. i. der binnen einer Minute umgewandelte Bruchtheil der ursprünglichen Zuckermenge, oder der Coëfficient der Inversions-Geschwindigkeit, wirklich für jede Säureconcentration constant sei, ergab, dass man in der That mit grosser Annäherung $c = Const.$ zu setzen berechtigt ist. Aus den angestellten Beobachtungen lassen sich nach OSTWALD (J. pr. II, 29, 391), dem das Verdienst gebührt, die in Vergessenheit gerathene Arbeit WILHELMY's zuerst wieder ans Licht gezogen und in ihrer vollen Bedeutung erkannt zu haben, folgende Schlüsse ziehen, die grösstentheils schon WILHELMY selbst formulirt hat:

1. Bei der Inversion mittelst starker Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) wird in jeder Zeiteinheit ein constanter Bruchtheil des Zuckers invertirt, und die Höhe seines Betrages hängt allein von der Natur der benutzten Säure ab; die Zeit, nach welcher der Zucker gerade zur Hälfte invertirt ist, ergiebt sich, wenn man in obiger Gleichung $x = \frac{1}{2}$ setzt, woraus $c = \frac{1}{t} \cdot log\ nat\ 2$, oder $t = \frac{1}{c} \cdot log\ nat\ 2$ folgt.

2. Die Inversionsgeschwindigkeit durch gleiche Säuremengen, für verschiedene Zuckermengen in der Volumeinheit, ist die nämliche, d. h. sie ist unabhängig von der Menge des Zuckers; bei gleichbleibendem Verhältnisse von Wasser zu Säure, oder bei constanter Concentration der Säure, wird also die Inversionsconstante durch die Grösse der Zuckermenge nicht beeinflusst, es können daher auch die concentrirtesten Zuckerlösungen durch relativ kleine Säuremengen vollständig invertirt werden.

3. Die chemische Wirkung der Säure ist proportional der wirksamen chemischen Masse, d. h. der Menge in der Volumeinheit, oder der Concentration; die eigentliche Einheit dieser wirksamen Masse wäre eine Lösung mit einem Moleculargewichte Säure (in g) in der Volumeinheit (1 ccm), aus praktischen Gründen aber gebraucht man eine Lösung nicht in 1 sondern in 1000 ccm, also 0,001 Proc. obiger Einheit. Die erwähnte Proportionalität ist jedoch keine genaue, die Inversionsgeschwindigkeit wächst

vielmehr bei starken Säuren schneller, bei schwachen langsamer als die Concentration.

4. Die Inversionsgeschwindigkeit wächst in hohem Grade mit steigender Temperatur.

Die Grösse der Inversionsconstanten für eine ganze Reihe von Säuren ermittelte OSTWALD (J. pr. II, 29, 385; N. Z. 13, 61), indem er 10 ccm Zuckerlösung von 40 bis 50 Proc. mit 10 ccm Normalsäure bei 25° C. behandelte; in folgender Tabelle giebt die erste Spalte die Constanten $C$, die zweite die, auf die Constante der Salzsäure ($C = 100$ gesetzt) bezogenen Werthe an:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Bromwasserstoff | 24,38 | 111,4 | Malonsäure | 0,674 | 3,08 |
| Benzolsulfonsäure | 22,82 | 104,4 | Diglykolsäure | 0,583 | 2,67 |
| Chlorsäure | 22,61 | 103,5 | Methylglykolsäure | 0,397 | 1,82 |
| Chlorwasserstoff | 21,87 | 100,0 | Citronensäure | 0,377 | 1,72 |
| Salpetersäure | 21,87 | 100,0 | Glycerinsäure | 0,375 | 1,72 |
| Aethylschwefelsäure | 21,86 | 100,0 | Ameisensäure | 0,335 | 1,53 |
| Isäthionsäure | 20,07 | 91,8 | Methylmilchsäure | 0,304 | 1,39 |
| Aethylsulfonsäure | 19,93 | 91,2 | Aethylglykolsäure | 0,300 | 1,37 |
| Trichloressigsäure | 16,47 | 75,4 | Glykolsäure | 0,286 | 1,31 |
| Schwefelsäure | 11,72 | 53,6 | Aepfelsäure | 0,278 | 1,270 |
| Dichloressigsäure | 5,93 | 27,1 | Brenzweinsäure | 0,234 | 1,072 |
| Oxalsäure | 4,00 | 18,57 | Milchsäure | 0,233 | 1,070 |
| Brenztraubensäure | 1,419 | 6,49 | Oxyisobuttersäure | 0,232 | 1,060 |
| Phosphorsäure | 1,357 | 6,21 | Bernsteinsäure | 0,1192 | 0,545 |
| Monochloressigsäure | 1,059 | 4,84 | Essigsäure | 0,0876 | 0,400 |
| Arsensäure | 1,052 | 4,81 | Isobuttersäure | 0,0733 | 0,335 |

Da die Arbeit WILHELMY's, wie bereits erwähnt, bald in Vergessenheit gerieth, so beschäftigten sich in späterer Zeit zahlreiche andere Forscher abermals mit dem von ihm behandelten Gegenstande, u. A. BEHR (Z. 24, 778), DUBRUNFAUT (J. fabr. 13, 21), LÖWENTHAL und LENSSEN (J. pr. I, 85, 321), FLEURY (C. r. 81, 823), BATTUT (J. fabr. 25, 18), URECH (B. 15, 2130 und 2457; 16, 762 und 2827; 17, 2165; 18, 94; 20, 1836; 21, 56), sowie PIATAKOFF und DUGGAN (N. 54, 68). Keiner derselben gab eine vollständige, oder in ihrer Allgemeinheit der WILHELMY'schen nur entfernt gleichwerthige Lösung; wohl aber wurden einzelne wichtige Punkte des Problemes neuerdings erforscht, und deren Gesetzmässigkeiten, in Uebereinstimmung mit WILHELMY's Ergebnissen, klargelegt, ferner auch mehr oder minder umfangreiche Tabellen über die invertirende Kraft verschiedener Säuren aufgestellt. Unter diesen ist besonders jene von BEHR (a. a. O.) zu erwähnen, da sie die meisten der untersuchten 14 Säuren in der

nämlichen Reihenfolge enthält, wie die Tafel OSTWALD's, deren numerische Angaben allerdings an Genauigkeit und Zuverlässigkeit jenen der BEHR'schen Tabelle weitaus überlegen sind. Die Zahlenwerthe vieler älterer Inversionsversuche sind jedoch überhaupt nicht unter einander vergleichbar, weil weder gleiche Mengen Zucker, noch gleiche Volumina der Versuchsflüssigkeiten vorhanden waren, und infolge dessen die nöthigen Anhaltspunkte fehlen (SPOHR, J. pr. II, 32, 33; Z. 36, 279).

Aus der Thatsache, dass unter sonst gleichen Umständen die Inversionsconstante allein von der Natur der Säure abhängt, folgerten bereits LÖWENTHAL und LENSSEN (J. pr. I, 85, 321), „die Inversionsgeschwindigkeit müsse unmittelbar durch die Verwandtschaftsgrösse der Säure bedingt sein"; aber weder ihnen, noch anderen, von der nämlichen Meinung durchdrungenen Forschern, gelang es, diesen Gedanken weiter zu entwickeln, oder ihn zahlengemäss zu begründen. Erst OSTWALD (J. pr. II, 29, 385; 30, 93; 31, 312) war die Entdeckung vorbehalten, dass die Inversionsconstanten der Säuren mit den Constanten für die Zerlegung des Methylacetates und für das elektrische Leitungsvermögen auf das Engste zusammenhängen, und sämmtlich entweder durch die nämlichen oben verzeichneten, oder durch diesen proportionale Zahlenwerthe, und zwar in gleichbleibender Reihenfolge, dargestellt und wiedergegeben werden können. Insbesondere für verdünnte Lösungen treten die Gleichheit bezw. Proportionalität deutlich hervor, während sie bei höheren Concentrationen zwar im Ganzen bestehen bleiben, im Einzelnen aber mancherlei Abweichungen zeigen, da sich verschiedene Nebenwirkungen geltend machen, und zwar in desto höherem Grade, je mehr Zucker im Verhältniss zur Säure vorhanden ist (OSTWALD, J. pr. II, 32, 307; N. Z. 14, 318). Jedenfalls aber besitzt, nach SPOHR (J. pr. II, 32, 33; Z. 36, 279) jede Säure für jede Concentration eine bestimmte Inversionsconstante, die in regelmässiger Beziehung zu ihrer Affinitätsgrösse steht, und die Affinitätsgrössen der nämlichen Säure bei verschiedenen Concentrationen, sowie die der verschiedenen Säuren, hängen unter einander in gesetzmässiger Weise zusammen. Die Ansicht, dass die Inversionsconstante mit der Grösse der von der Lösung benetzten Oberfläche variire, ist nach SPERANSKI (Z. Ph. 5, 607) unrichtig, und die beobachtete Wirkung von Glasperlen, Glaswolle, u. s. f., erklärt sich durch Abgabe von Alkali seitens des Glases, also durch theilweise Neutralisation der Säure; auch der Einfluss starken äusseren Druckes

auf die Constante ist, wenn überhaupt vorhanden, nur sehr gering (RÖNTGEN, P. II, 45, 98; TAMMANN, Z. Ph. 14, 444). Dagegen verändert sich die Inversionsgeschwindigkeit, bezw. die Affinitätsgrösse aller Säuren, in hohem Grade mit der Temperatur, indem sie in fast constantem Verhältnisse mit dem Ansteigen derselben zunimmt.

Schon BEHR (Z. 24, 778) hatte wahrgenommen, dass verdünnte wie concentrirte Säuren in der Nähe von 0° C. keine Reaction veranlassen, dass aber mit steigender Temperatur das Inversionsvermögen innerhalb ziemlich enger Grenzen plötzlich unerwartet stark hervortritt, z. B. für Schwefelsäure bei 30 bis 40°, für Oxalsäure bei 40°, für Phosphorsäure bei 40 bis 50°, für Essigsäure bei 70 bis 80°. SPOHR fand (J. pr. II, 32, 32 und Z. 35, 790; Z. Ph. 2, 194), dass bei vielen ein- und zweibasischen Säuren die Inversionsconstante bei 40° achtmal, und bei 55° 48mal grösser ist als bei 25°, ja $^1/_4$ Normal-Essigsäure invertirte eine Zuckerlösung bei 25° binnen 30 Tagen nur zur Hälfte, bei 55° aber in einem Tage vollständig, so dass bei einer Differenz von 30° C. die Constante um das 60fache anwuchs. Desgleichen gebraucht, nach TREVOR (Z. Ph. 10, 322), zur Inversion 20procentiger Zuckerlösung um 1° Drehung, $^1/_{100}$ Normal-Bernsteinsäure bei 25° 16000 Minuten, bei 100° aber nur vier Minuten, also 4000mal weniger; die Constanten vieler Säuren, namentlich der schwächeren, werden daher erst bei hoher Temperatur überhaupt messbar. Für Salzsäure ist bei 100° die der vollständigen Inversion entsprechende Constante 17,92, und erweist sich als fast unabhängig von der Verdünnung, denn sie gilt für $v = 200$ bis 3200, wobei $v$ das Volum in Litern bedeutet, welches 1 Grammmolekül Säure gelöst enthält; Flüchtigkeit der Säure, z. B. bei Essigsäure, beeinflusst an sich die Constante nicht, und innerhalb der Grenzen 25 bis 100° C. ist, für ein bestimmtes Temperatur-Intervall, die procentische Zunahme der Constanten für jeden °C. bei allen Säuren die nämliche oder fast die nämliche.

Nach SPOHR (a. a. O.) lässt sich der Zusammenhang zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Temperatur durch die Formel $x = a^y . a^b$ ausdrücken, in der $x$ die Inversionsconstante bei $y^0$, $a$ die Energiezunahme für 1° C., und $b$ einen von der Natur der Säure abhängigen Factor bedeutet. HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 465) hält auf Grund eingehender Versuche die Formel

$$C = (1.17123 - 0,00044777\, t)^{t-0,7}$$

für richtiger, in welcher $t$ die Temperatur bezeichnet. Nach

Arrhenius endlich (Z. Ph. 4, 227) ergiebt sich aus den Zahlenwerthen von Urech (B. 16, 765; 17, 2175) und Spohr (Z. Ph. 2, 195), als Beziehung der Inversionsconstanten bei zwei, zwischen 1 bis 55° C. liegenden Temperaturen $t_1$ und $t_0$, der Ausdruck $C_{t_1} = C_{t_0} . l^{\frac{A (T_1 - T_0)}{T_0 . T_1}}$, worin $T_1$ und $T_0$ die entsprechenden absoluten Temperaturen sind, und $A$ eine neue Constante darstellt. Die rasche Zunahme der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur sucht Arrhenius vermittelst der Annahme zu erklären, der Zucker gehe bei steigender Temperatur durch eine, unter Wärmeverbrauch erfolgende Umlagerung der Atome, oder durch Aufnahme von Wasser, in „activen Zucker“ (*Ma*) über, dessen absolute Menge jedoch stets verschwindend klein gegenüber jener des unverändert bleibenden Zuckers (*Mi*) sei, so dass man bei allen Temperaturen *Mi* als constant ansehen, und bei gegebener Temperatur *Ma* und *Mi* als annähernd proportional betrachten könne. Wie man sich die Natur des „activen Zuckers“ vorzustellen habe, darüber giebt Arrhenius keine Andeutung; man könnte etwa an das Zwischenproduct denken, das nach Müntz und Aubin (s. oben) unter Umständen der völligen Inversion des Rohrzuckers vorausgehen soll.

Wie im Vorhergehenden erwähnt wurde, verdanken wir Ostwald die Entdeckung eines nahen Zusammenhanges der Constanten für die Inversion, für die Zersetzung des Methylacetates und für das elektrische Leitungsvermögen. Da nun, nach Planck (Z. Ph. 1, 577) und Arrhenius (Z. Ph. 1, 631), die, den Affinitäts-Coëfficienten proportionalen Leitfähigkeiten zugleich auch die Maasszahlen des Dissociationszustandes der Säuren in ihre Ionen sind, so hat man den invertirenden Einfluss der Säuren als eine specifische Wirkung der freien Wasserstoff-Ionen anzusehen, und demgemäss zu erwarten, dass jede Säure eine desto grössere Inversionsgeschwindigkeit besitze, je mehr sie elektrolytisch dissociirt ist, je höher sich also die Zahl freier reactionsfähiger Ionen beläuft (Ostwald, J. pr. II, 29, 385; N. Z. 13, 61). So wie indess die Wilhelmy'sche Formel nur in erster Annäherung zutrifft und namentlich für andere als die von Wilhelmy angewandten mittleren Concentrationen nicht mehr genau stimmt (Urech, B. 17, 2165), so ist auch die von Ostwald aufgefundene Proportionalität keine absolute (Arrhenius, Z. Ph. 4, 227; Trevor, Z. Ph. 10, 322; Lellmann und Schliemann, A. 274, 141 und 156). Nach Trevor scheint das Verhältniss zwischen Ionen-Concen-

tration und Inversionsgeschwindigkeit deshalb Schwankungen zu unterliegen (und zwar auch bei verschiedenen Verdünnungen der nämlichen Säure), weil der Zucker, als Nichtelektrolyt, einen seiner Menge entsprechenden zurückdrängenden Einfluss auf die Dissociation ausübt, und es nicht möglich ist, die moleculare Concentration des Zuckers in einem constanten Verhältnisse zur Säuremenge zu erhalten; bei stark verdünnten Zuckerlösungen von stets gleicher Concentration sinkt dieser zurückdrängende Einfluss auf ein Minimum, und infolge dessen treten auch bei diesen die von OSTWALD aufgedeckten Regelmässigkeiten am klarsten hervor. Nach ARRHENIUS (Z. Ph. 4, 227) ist anzunehmen, dass die Säuren bei der Inversion in doppelter Weise auf den Zucker einwirken, indem ausser der directen, der Anzahl freier Wasserstoff-Ionen proportionalen Zerlegung desselben, noch eine Veränderung der Menge der Molecüle „activen Zuckers“ unter dem Einflusse der Ionen zu Stande kommt; bei starken Säuren z. B. nimmt diese Menge zu, und daher wächst die Inversionsconstante rascher, als dies die blosse Ionen-Concentration erwarten liesse. Bezeichnet man die, aus OSTWALD's Versuchen bekannte Menge der Wasserstoff-Ionen im Liter mit $m$, so ist für Lösungen mit 10 g Zucker in 100 ccm, bei 25° C., die Inversionsconstante verschiedener Säuren bei verschiedenen Concentrationen $c = 36{,}4 \,.\, m \,.\, f(m)$; für $m < 0{,}01$ ist, bei kleinem Wachsthume von $m$, die Zunahme an Molecülen „activen Zuckers“ relativ sehr erheblich, während sie für $m > 0{,}01$ viel geringer, und beinahe proportional dem Wachsthume von $m$, befunden wird.

Insoferne die Inversion des Zuckers nur durch freie Wasserstoff-Ionen erfolgt, kann die invertirende Wirkung einer Lösung als Reagens auf diese Ionen betrachtet werden, und die Messung der Inversions-Geschwindigkeit bietet daher ein Mittel, die Zahl der freien Wasserstoff-Ionen, also den Dissociationszustand einer Lösung zu bestimmen, auch wenn dieselbe, z. B. bei Gegenwart saurer Salze, ein Gemenge verschiedenartiger Ionen enthält (OSTWALD, J. pr. II, 29, 385 und N. Z. 13, 61; Z. Ph. 9, 560). Für schwache Säuren, saure Salze mehrbasischer Säuren, u. s. f., ist hierbei namentlich die Bestimmung bei hoher Temperatur (100° C.) von grösstem Werthe, weil erst bei dieser die ausserordentlich geringen Werthe der Inversionsconstanten überhaupt deutlich messbar werden; so z. B. invertiren die sauren Alkalisalze der Fumarsäure, bei $v = 256$, eine Zuckermenge, die 8° Drehung entspricht, selbst bei 100° C. erst binnen drei Stun-

den, während die freie Säure dies binnen acht Minuten vollbringt (TREVOR, Z. Ph. 10, 322). Auf solche Weise gelang es TREVOR, den Dissociationszustand der Alkalisalze vieler schwacher Säuren und auch dieser Säuren selbst zu ermitteln, z. B. der Adipinsäure, Aethylmalonsäure, Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Citronensäure, Dimethylmalonsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Korksäure, Maleïnsäure, Malonsäure, Mesakonsäure, o- und m-Phtalsäure, u. s. w.; ebenso maass BACH (Z. Ph. 9, 51) die Hydrazin-Salze, und NOYES (Z. Ph. 13, 417) das saure Kaliumtartrat, dessen invertirende Wirkung schon DUBRUNFAUT sowie OMEIS (Centr. 89 b., 587) bemerkt hatten. Betreffs zahlreicher anderer Säuren und ihrer invertirenden Salze (RAYMAN, Z. B. 18, 516), z. B. der Alkalisalze der Weinsäure, Aepfelsäure, Oxalsäure, Asparaginsäure, Milchsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure, ferner der schwefelsauren Thonerde (BESEMFELDER, D. Z. 19, 1282), des Benzoësäuresulfinids (LIST, D. Z. 19, 1604), u. s. f., liegen noch keine Untersuchungen vor.

Nach TREVOR und KORTRIGHT (Z. Ph. 14, 149) lässt sich der Fortgang der Inversion auch durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung der Lösung, nach verschieden langen Inversionszeiten, leicht verfolgen, da sich die Zahl der gelösten Molecüle infolge der zunehmenden Invertirung fortwährend vermehrt, und diese Methode ist sogar zum Studium der Inversions-Vorgänge sehr geeignet.

Während die Dissociationstheorie, ebenso wenig wie die älteren Lehren, über das Wesen der Inversion, und über die eigentliche, sogen. katalytische Wirkung der Säuren bezw. der Wasserstoff-Ionen (welche durch die Reaction nicht verändert werden) Licht verbreitet, und auch die rasche Zunahme der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur nicht erklärt, — da nach TREVOR (a. a. O.) der Dissociationszustand nicht mit der Temperatur anwächst —, giebt sie hingegen über eine Erscheinung Aufschluss, die schon LÖWENTHAL und LENSSEN (J. pr. I, 85, 321) beobachteten, jedoch, namentlich so weit sie einbasische Säuren betrifft, nicht zu deuten vermochten: die Veränderung der Inversionsgeschwindigkeit freier Säuren durch gleichzeitige Gegenwart ihrer Neutralsalze.

Nach SPOHR (J. pr. II, 32, 32 und Z. 35, 790; Z. Ph. 2, 194 und Z. 36, 279), der sich mit der Erforschung dieses Problemes besonders beschäftigt hat, ist zunächst auf die Stärke der Affinitätsgrösse der Säuren Rücksicht zu nehmen. Bei starken

Säuren, vom Typus der Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, bewirkt ein Zusatz äquivalenter Mengen ihrer Chloride und Nitrate stets eine Erhöhung der Inversionsconstanten, die 10 ja 20 Proc. derselben betragen kann, und, für Salze mit Basen der nämlichen Reihe des periodischen Systems, desto geringer ausfällt, je höher das Moleculargewicht derselben ansteigt. Bei constanter Menge der Säure nimmt diese Erhöhung ungefähr proportional der Menge des Neutralsalzes zu, und wächst mit der Affinitätsgrösse der Säure; trägt man die Inversionsconstanten der Säure allein als Abscissen, die der Säure nebst äquivalenter Menge Neutralsalz als Ordinaten auf, so erhält man eine Parabel der Gleichung $(y+\alpha)^2 = p\ (x+\beta)$, die Wirkung des Salzes erscheint demnach als einfache Function der Affinitätsgrösse. Von der Concentration der Säure ist die procentische Veränderung der Inversionsgeschwindigkeit durch eine gegebene Menge Neutralsalz beinahe unabhängig, die absolute Veränderung aber wächst mit steigender Concentration der Säure; bei verschiedenen Concentrationen der nämlichen Säure, aber gleichbleibenden Salzmengen, stehen die Veränderungen der Inversionsconstanten im Verhältnisse der Affinitätsgrössen der verschiedenen Concentrationsstufen der Säure, und da diese gesetzmässig zusammenhängen, so lässt sich der Einfluss des Salzes für alle möglichen Mengenverhältnisse von Säure und Salz errechnen, sobald man die Inversionsconstante für eine bestimmte Säureconcentration, sowie für diese, bei Zugabe einer beliebigen Menge Neutralsalzes, kennt. Mit steigender Temperatur endlich steigert sich, unter sonst gleichen Umständen, auch die Wirkung der Neutralsalze, doch besteht nur anfangs ungefähre Proportionalität, während später die Grössen des Zuwachses wieder abnehmen. Bei mehrbasischen Säuren treten die meisten dieser Regelmässigkeiten weniger deutlich hervor; bei constanter Concentration wirken kleinere Salzmengen am relativ stärksten, und bei gleichbleibender Salzmenge wird die verdünnte Säure relativ mehr beeinflusst als die concentrirtere.

Bei schwächeren und schwachen Säuren bewirkt ein Zusatz äquivalenter Mengen Neutralsalze häufig eine Erniedrigung der Inversionsconstanten, die z. B. für Essigsäure, bei 25° C., 97,5 Proc. ihres ganzen Betrages erreichen kann; mit steigender Temperatur wächst auch diese Erniedrigung, und zwar desto mehr, je weiter die Temperatur zunimmt. Schon die Schwefelsäure gehört zu diesen schwächeren Säuren, und besitzt für sich allein eine höhere Inversionsconstante, als auf Zusatz von Kaliumsulfat,

oder, wie BACH (Z. Ph. 9, 51) zeigte, von Hydrazinsulfat. Doch verhalten sich keineswegs alle Neutralsalze stets im nämlichen Sinne; so z. B. setzt Natriumsulfat die Inversionsgeschwindigkeit der Essigsäure und der Milchsäure stark herab, Chlornatrium aber erhöht sie fast auf das Doppelte (SPERANSKI, Z. Ph. 9. 89).

LÖWENTHAL und LENSSEN, die, wie erwähnt, die Veränderung der Inversionsgeschwindigkeit durch die Neutralsalze zuerst beobachteten, suchten sie bei mehrbasischen Säuren durch die Entstehung saurer bezw. basischer Salze zu erklären; bei einbasischen Säuren mussten sie jedoch auf jede Deutung verzichten. Der Dissociationstheorie gemäss lässt sich jedoch ohne Weiteres voraussehen, dass die Gegenwart dissociirbarer Salze den Dissociationszustand, und mit ihm die Affinitätsconstante der Säure verändern müsse (OSTWALD, Z. Ph. 2, 273), ja es lässt sich sogar, auf Grund von Berechnungen, die an dieser Stelle nicht näher erörtert werden können, die Grösse dieser Veränderungen vorausbestimmen (ARRHENIUS, Z. Ph. 2, 287). Die bedeutende, bis 20 Proc. und mehr betragende Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit der starken, d. h. stark dissociirten Säuren, ist nach ARRHENIUS (Z. Ph. 4, 227) wesentlich zwei Ursachen zuzuschreiben; erstens wird die Wirkung der Wasserstoff-Ionen durch die Gegenwart anderer freier Ionen in viel höherem Grade gefördert, als durch jene von nicht dissociirten Molecülen (wofür indess die Theorie keinen eigentlichen Grund ersehen lässt); zweitens vermehrt die Veränderung des Lösungsmittels die Menge der Molecüle „activen Zuckers", und zwar wirken hierbei kleine Zusätze von Salzen bei starker Verdünnung der Säure erheblich kräftiger als bei schwacher, während bei grösseren Zusätzen diese Verschiedenheit der Wirkung in einem, etwa der Salzmenge proportionalen Grade abnimmt, und sich (entgegen SPOHR) fast unabhängig von der Temperatur erweist. Bei schwachen, d. h. schwach dissociirten Säuren ist der Einfluss der Neutralsalze dahin zu erklären, dass diese, soferne sie selbst stark dissociirt sind, den Dissociationszustand der Säure desto mehr zurückdrängen, je schwächer er ursprünglich schon war, also die Zahl freier Wasserstoff-Ionen entsprechend vermindern; scharfe Grenzen lassen sich hierbei jedoch nicht ziehen, und der ganze Gegenstand ist noch dringend weiterer Erforschung bedürftig.

Die Gegenwart von Nicht-Elektrolyten kann im Allgemeinen den Dissociationszustand nicht direct beeinflussen, wohl aber indirect die Inversionsgeschwindigkeit verändern, indem sie z. B.

durch erhöhte Reibung die Freibeweglichkeit der Ionen hemmt (TANATAR, Z. Ph. 15, 119). Dies ist z. B. nach WAKEMAN (Z. Ph. 11, 73) bei Zusatz von Alkohol der Fall, für den ARRHENIUS (Z. Ph. 4, 227) eine kaum merkliche, OSSOWSKY aber (Centr. 93 b., 1107), bei höherem Procentgehalte, eine erheblich verzögernde Wirkung (z. B. für 50 Proc. Alkoholzusatz um 37 Proc.) beobachtet hatte. WAKEMAN fand, dass sich die Inversionsconstanten der Salzsäure und der Cyanessigsäure in rein wässeriger und in wässerig-alkoholischer Lösung wie 1:0,076, und wie 1:0,180 verhalten; KABLUKOW und ZACCONI (B. 25, R. 499) bestimmten folgende Inversionsconstanten nach OSTWALD's Methode:

| | Salzsäure | Schwefelsäure | Monochloressigsäure | Trichloressigsäure |
|---|---|---|---|---|
| Wasser | 21,300 | 11,680 | 15,980 | 1,080 |
| Alkohol von 10 Proc. | 20,805 | 10,825 | 12,210 | 0,785 |
| „ „ 20 „ | 20,115 | 9,650 | 11,300 | 0,632 |
| „ „ 30 „ | 18,680 | 8,330 | 7,320 | 0,380 |
| „ „ 40 „ | 17,615 | 8,190 | 6,790 | 0,250 |
| „ „ 50 „ | 16,660 | 7,360 | 5,120 | 0,199 |

Setzt man für Salzsäure $c = 100$, so hat man daher:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Wasser | 100 | 54,83 | 75,02 | 5,070 |
| Alkohol von 10 Proc. | 100 | 52,16 | 58,70 | 3,770 |
| „ „ 20 „ | 100 | 47,98 | 56,19 | 3,140 |
| „ „ 30 „ | 100 | 45,10 | 39,18 | 2,030 |
| „ „ 40 „ | 100 | 46,50 | 38,56 | 1,420 |
| „ „ 50 „ | 100 | 44,18 | 32,00 | 1,200 |

Aceton wirkt nach WAKEMAN (a. a. O.) noch stärker als Alkohol; KORAL (J. pr. II, 34, 109) fand hingegen für Salicylsäure, m- und p-Oxybenzoësäure, bei Anwendung von $^1/_{20}$-Normallösung die mittelst 25 procentigen wässerigen Acetons bereitet war, Constanten, die mit den von OSTWALD (B. 18, R. 359) aus den elektrischen Leitfähigkeiten wässeriger Lösungen berechneten, vollkommen übereinstimmten.

Der Eintritt der Inversion ist, wie zuerst GRAHAM wahrnahm, stets von einer beträchtlichen, der Concentration proportionalen Contraction begleitet; DUBRUNFAUT (C. r. 69, 1199) fand dieselbe für Lösungen von

| | |
|---|---|
| 20 g Zucker in 100 ccm | 0,00345 |
| 40 „ „ „ 100 „ | 0,00695 |
| 80 „ „ „ 100 „ | 0,01390 |

Nach CHANCEL (C. r. 74, 376; Z. 23, 31) beträgt die Contraction:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Proc. Zucker in der Lösung . . . . | 0 | 5 | 10 |
| Volum bei 0° nach der Inversion . . | 1,00000 | 0,99863 | 0,99744 |
| Contraction . . . . . . . . . . . . | 0,00000 | 0,00137 | 0,00256 |
| Proc. Zucker in der Lösung . . . . | 15 | 20 | 25 |
| Volum bei 0° nach der Inversion . . | 0,99639 | 0,99546 | 0,99462 |
| Contraction . . . . . . . . . . . . | 0,00361 | 0,00454 | 0,00538 |

Dass bei der Inversion des Rohrzuckers Wärme frei wird, beobachteten zuerst FLEURY (C. r. 81, 196), später KUNKEL (Pf. 20, 509), RECHENBERG (J. pr. II, 22, 1), sowie STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 48, 305); nach Letzteren entwickelt die Hydrolyse eines Molecüles Zucker + 3,1 Cal. NÄGELI (Pf. 22, 310) hatte aus Versuchen FRANKLAND's berechnet, dass ein Molecül festen Zuckers bei der Inversion 38,75 Cal. absorbire; die Wärmeentwickelung beim Invertiren von Zuckerlösungen schien ihm hiermit nicht im Widerspruche zu stehen, weil bei diesem Vorgange gleichzeitig ein zweiter thermischer Process, nämlich die Veränderung der Dichte der Lösung erfolgt, welcher die Wärmetönung in entgegengesetztem Sinne beeinflussen kann. Nach URECH (B. 15, 2547) ist die Wärmeentwickelung bei der Inversion keine gleichbleibende, sondern nimmt allmählich ab, weil auch die Zahl der in Reaction tretenden Molecüle Zucker eine immer geringere wird; anfangs beschleunigt diese Wärmeentwickelung auch wieder den Inversionsvorgang selbst, und wenn man sie, z. B. durch entsprechendes vorsichtiges Abkühlen, eliminirt, so lassen sich daher die Gesetze der Inversion deutlicher erkennen, und die Beobachtung der Inversionsconstanten wird viel sicherer.

Unaufgeklärt wie der eigentliche „katalytische" Vorgang bei der Inversion, ist nach NENCKI (J. pr. II, 17, 2) auch die Quelle jener Arbeit, welche nicht nur die Spaltung je eines Molecüles Zucker und Wasser und die Bildung zweier Molecüle $C_6H_{12}O_6$ bewirkt, sondern ausserdem auch noch in Form einer bedeutenden, frei werdenden Wärmemenge zu Tage tritt; STOHMANN's Annahme (Biol. 31, 364), dass die Säuren den Zucker durch Uebertragung eines eigenthümlichen Schwingungszustandes hydrolysiren, erscheint jedenfalls nicht ausreichend, den Sachverhalt in erforderlicher Weise aufzuhellen.

### 5. Gährung.

Alkoholische Gährung. Wie den Traubenzucker, so vermögen auch den Rohrzucker Mikroorganismen der verschiedensten Art in alkoholische Gährung zu versetzen, als

wesentliches Product tritt aber der Alkohol ebenfalls nur bei den durch die eigentlichen Hefen eingeleiteten Gährungsvorgängen auf; doch verlaufen auch diese beim Rohrzucker langsamer und träger als beim Traubenzucker (ROSE, J. pr. I, 23, 393), und die Saccharose vergährt, wie DUBRUNFAUT (C. r. 23, 38) zuerst nachwies, und BAUDRIMONT und PASTEUR bestätigten (A. ch. III, 58, 329), nicht direct, sondern erst nach der Inversion durch ein von der Hefe ausgeschiedenes Enzym, das Invertin (siehe unten). Die hiergegen von MAUMENÉ erhobenen Einwände können nicht als stichhaltig gelten, um so mehr als er selbst die Prüfung seiner „Capillar-Theorie“ durch den Versuch, unüberwindlicher experimenteller Schwierigkeiten halber, für unmöglich erklärt.

Aus 100 g Zucker erhielten bei der Gährung mit guter Bierhefe: BALLING 51,111 g Alkohol und 48,889 g Kohlensäure, PASTEUR 51,1 g Alkohol, 49,2 g Kohlensäure, 3,4 g Glycerin, 0,65 g Bernsteinsäure, und 1,3 g Fett und Cellulose, und JODLBAUER (Z. 38, 308), der die Gährdauer bei 34° doppelt so lange wie die für Traubenzucker fand, 51,11 g Alkohol, 49,05 g Kohlensäure, 3,96 g Glycerin und Bernsteinsäure, und 1,01 g Fett und Cellulose; die Ausbeute an Volumprocenten Alkohol, d. h. an Litern 100procentigen Alkohols, beträgt nach PASTEUR 63,77, nach LEPLAY (Bl. Ass. 3, 174) und GALLOIS (Bl. Ass. 4, 205) 60 bis 62 Proc. Vorausgesetzt ist hierbei die Gegenwart genügender Nährstoffe, oder die Zugabe von Nährlösung, denn ohne solche verläuft die Gährung nur sehr langsam und unvollständig, sie liefert z. B., nach TOLLENS und STONE, binnen elf Tagen nur 21,70 Proc. Alkohol, während mit Nährlösung binnen vier bis sechs Tagen 48,95 bis 49,85 Proc. Alkohol, und bei Anwendung vieler und kräftiger Hefe 46,79 bis 50,08 Proc. Kohlensäure erhalten werden können (Z. 36, 231 und 235; 38, 1156; B. 21, 1566). Auch mit reiner gezüchteter Hefe stellten TOLLENS und STONE einige Versuche an, und gewannen hierbei binnen zwei Tagen 40,28 Proc. Alkohol. Gegen concentrirte Zuckerlösung verhält sich reine Hefe viel weniger widerstandsfähig als gewöhnliche Brauereihefe; versetzt man z. B. 10 ccm gesättigter Zuckerlösung mit fünf Tropfen solcher Hefencultur, so bleiben fast nur die sogenannten „wilden Hefen“ und die niemals fehlenden Bacterien erhalten, und durch mehrmalige Wiederholung dieser Auslese gewinnt man Reinculturen dieser wilden Hefen (WILL, Centr. 93 b., 690).

Die Wärmetönung der vereinigten Processe der Inversion und Gährung beträgt nach RECHENBERG (J. pr. II, 22, 1), dessen

Zahlen aber nur sehr annähernd zutreffen, für 1 Mol. Rohrzucker + 143, und für 1 kg Rohrzucker + 418 Cal., oder, wenn man alle Producte als gelöst annimmt, + 154 bezw. + 450 Cal.; Zuckerlösungen erwärmen sich daher beim Vergähren sehr bedeutend.

Von den Saccharomyceten versetzen den Rohrzucker in alkoholische Gährung: S. cerevisiae, S. Pastorianus I. bis III., S. Ellipsoideus I., II. (HANSEN), S. Jörgensii (LASCHÉ, Centr. 92, 859), S. pyriformis (WARD, Centr. 92 b., 296), S. Ludwigii, S. Marxianus, S. exiguus Reess (HANSEN), S. Ilicis, S. Aquifolii (SCHJERNING); S. Vordermannii (WENT und PRINSEN-GEERLIGS, D.-Z. 19, 1043), S. Bailii (LINDNER, Centr. 94, 610), S. productivus (FISCHER und THIERFELDER, B. 27, 2031), und vielleicht S. anomalus, und die sogenannte chinesische Hefe (CALMETTE, Chz. 16, R. 336), sowie die sogenannte Milchzuckerhefe (FISCHER und THIERFELDER, a. a. O.); keine Gährung erregen dagegen, und enthalten auch kein Invertin: S. membranaefaciens (HANSEN), S. niger (MARPMANN, Centr. 87, 337), mehrere Arten S. exiguus (GAYON und DUBOURG, S. ind. 35, 420), und Schizosaccharomyces octosporus (BEYERINCK, Chz. 18, R. 205).

Bei der Vergährung mittelst eines S. Ellipsoideus erhielten CLAUDON und MORIN (C. r. 104, 1109) 50,615 Gew.-Thle. Alkohol, 0,051 normalen Amylalkohol, 0,002 Normalpropylalkohol, 0,0015 Isobutylalkohol, 0,002 Oenanthäther, 0,158 Isobutylenglykol, 2,120 Glycerin, 0,452 Bernsteinsäure, 0,205 Essigsäure, und eine Spur Aldehyd. Es ist jedoch möglich, dass der Normalamylalkohol, ebenso wie in anderen Fällen der Normalbutylalkohol, nur infolge der zufälligen Gegenwart besonderer Bacterien entstanden ist, für deren Entwickelung die Anwesenheit von selbst 10 Proc. Alkohol kein Hinderniss bildet (CLAUDON und MORIN, C. r. 104, 1187; DURIN, Bl. Ass. 8, 337).

Das invertirende Enzym der Hefe, das Invertin, suchten, nach BERTHELOT's Vorgange (C. r. 50, 980), LIEBIG (A. 153, 81), HOPPE-SEYLER (B. 4, 810), GUNNING (B. 5, 821), und DONATH (B. 8, 795), mittelst Wasser oder Glycerin, zumeist wesentlich nach dem Verfahren WITTICH's (Pf. 2, 193; 3, 339) auszuziehen. BARTH (B. 11, 474) gewann etwa 0,4 Proc. desselben durch Erschöpfen vorsichtig getrockneter und dann zerriebener Presshefe mit Wasser von 40° C., Fällen mit 5 bis 6 Vol. Alkohol, wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, acht- bis zehnmaliges Waschen mit absolutem Alkohol, und Trocknen im Vacuum;

nach AMTHOR (Z. ang. 1892, 319) ist es aber vortheilhafter, die ziemlich getrocknete Hefe zunächst mit Glaspulver zu zerstossen, und dann erst das Gemenge mit 2 Vol. Wasser zu extrahiren. O'SULLIVAN u. TOMPSON (N. 62, 95; Chz. 14, 1123) empfehlen, abgepresste Brauereihefe bei gewöhnlicher Temperatur einen bis zwei Monate aufzubewahren, die dabei entstehende schwere, gelbe, nicht faulige Flüssigkeit abzufiltriren, durch Zusatz von so viel starkem Alkohol, dass die Lösung 77 Proc. desselben enthält, das Invertin zu fällen, es mit Alkohol auszuwaschen, und im Vacuum zu trocknen; von dem, in der Trockensubstanz der Hefe zu 2 bis 6 Proc. enthaltenen Invertine gewinnt man auf diese Weise bis 90 Proc., und zwar in ganz unverändertem, wirkungsfähigstem Zustande.

Das gereinigte Invertin, dessen Einheitlichkeit allerdings fraglich bleibt (siehe unten), bildet nach BARTH (a. a. O) eine schneeweisse, feinkörnige, zerreibliche Masse, die mit Wasser leicht eine gelbliche, schäumende Lösung von neutraler Reaction liefert, und 43,90 Proc. Kohlenstoff, 8,40 Proc. Wassertoff, 6,00 Proc. Stickstoff, 41,47 Proc. Sauerstoff, und 0,63 Proc. Schwefel enthält. O'SULLIVAN und TOMPSON fanden das Invertin sehr unbeständig, indem mit Leichtigkeit Zersetzung in verschiedene homologe „Invertane“ eintrat, die kein Inversionsvermögen mehr besitzen; als Stickstoffgehalt geben sie nur 3,69 Proc. an, auch beobachteten sie optische Activität (etwa $\alpha_D = + 80^0$), deren Vorhandensein BÉCHAMP jedoch bestimmt bestreitet (Bl. III, 9, 511). Invertin diffundirt durch Pergamentpapier gar nicht, durch poröse Wände nur schwierig, und wie es scheint unter theilweiser Zersetzung (O'SULLIVAN, B. 26, R. 64); nach BERTHELOT und ONIMUS (C. r. 119, 479) soll es zwar auch dialysirbares Invertin geben, doch scheint diese Behauptung auf irrthümlicher Deutung gewisser, an sich richtiger Beobachtungen zu beruhen (TOLOMEI, Centr. 95, 158). Früheren Behauptungen HILDEBRANDT's und ROUSSY's entgegen, ist das Invertin, wie auch andere Enzyme, in reinem Zustande völlig ungiftig (FERMI und PERNOSSI, Chz. 18, R. 62). Mit Bleiessig entsteht eine weisse, in Essigsäure unlösliche, in Salzsäure lösliche Fällung, mit alkalischer Kupferlösung eine charakteristische Kupferverbindung; MILLON's Reagens wird rosa gefärbt.

Für die Einwirkung des Invertins lassen sich bestimmte quantitative Grenzen nicht angeben; O'SULLIVAN und TOMPSON fanden ein Präparat, welches 100000 Thle. Zucker invertirt hatte,

noch ebenso wirksam wie anfangs, und seiner Menge nach unverändert, auch gelingt es, nach OMEIS (Centr. 89 b., 587), selbst concentrirte Zuckerlösungen bei gewöhnlicher Temperatur mittelst nur 0,001 Proc. Invertin vollständig zu invertiren. In der Regel aber bleibt die Reaction unvollendet, und zwar, wie TAMMANN vermuthet, weil das Enzym durch seine Spaltungsproducte „gelähmt" oder in eine unwirksame Modification übergeführt wird, die aber wieder activ werden kann, wenn man jene Producte entfernt oder stark verdünnt (H. 16, 271; Z. Ph. 3, 25; B. 25. R. 686); O'SULLIVAN und TOMPSON, sowie A. MAYER, konnten allerdings einen derartigen Einfluss der Spaltungsproducte nicht wahrnehmen, sicher aber ist es, dass der Verlauf der Invertin-Wirkung verwickelten und zumeist noch ungenügend erforschten Gesetzen gehorcht.

Nach MAYER (Z. 31, 853; Ö. 10, 888) erfolgt die Einwirkung des Invertins annähernd proportional der Concentration der Zuckerlösung, der Zeit, und seiner eigenen Menge, auf eine gegebene Menge Zucker aber desto intensiver, je verdünnter die Lösung ist und je mehr Invertin zugesetzt wird. Das Temperatur-Optimum für verschiedene Invertin-Präparate fanden MAYER bei 31 bis 48°, OMEIS bei 30 bis 40°, KJELDAHL bei 52 bis 53°; nach MAYER wird die Wirksamkeit des Invertins, welches getrocknet noch bei 100° fast unverändert bleibt, beim längeren Erwärmen der Lösung auf 40° bereits geschwächt, und bei 51 bis 55° völlig aufgehoben, obwohl die eigentliche Tödtungstemperatur erst bei 65 bis 70° liegt. Innerhalb gewisser Grenzen wird letztere desto später erreicht, je höher die Concentration der Zuckerlösung ist, so z. B. wird eine Lösung von 20 bis 40 Proc. nach KJELDAHL, sowie nach O'SULLIVAN und TOMPSON, noch bei 52 bis 53° rasch invertirt, und erst bei 65° tritt Schwächung, bei 70° Zerstörung des Invertins ein, während bei verdünnteren Lösungen schon erheblich tiefere Temperaturen nachtheilig bezw. tödtlich wirken. Bei Zusatz von 50 Proc. Glycerin liegt die Tödtungstemperatur um etwa 10° höher, bei Zugabe von so viel Alkohol, dass eben noch keine Fällung eintritt, um etwa 10° tiefer, als in rein wässeriger Lösung (MAYER, a. a. O.); in letzterer, also in unthätigem Zustande, ist das Invertin am wenigsten widerstandsfähig, und wird häufig schon bei weit (bis 25°) niedrigeren Temperaturen getödtet, als in Gegenwart von Zuckerlösung (MAYER; O'SULLIVAN und TOMPSON). Niedrige Temperaturen verlangsamen die Wirkung des Invertins, nach DUBRUNFAUT kann aber innerhalb

längerer Zeit auch bei 0° noch vollständige Inversion stattfinden.

Zusätze fremder Substanzen beeinflussen das Invertin in sehr verschiedener, meist nicht constanter Weise (NASSE, Pf. 11, 138; DUMAS, C. r. 75, 295; SCHIERBECK, Centr. 93, 745). Ausserordentlich schädlich wirken schon sehr kleine Mengen von Alkalien (O'SULLIVAN und TOMPSON; FERNBACH, Centr. 90, 430), namentlich bei Sauerstoffzutritt, und zwar unter gewöhnlichem Drucke, während höherer Druck (bis 5 Atmosphären) als solcher sonst völlig indifferent ist (MAYER, a. a. O.). Schwefelsäure in ganz geringer Menge wirkt bei mittlerer Temperatur sehr günstig, in jeder grösseren Menge jedoch überaus schädigend (O'SULLIVAN und TOMPSON); Fluornatrium ist nach HUBER und ARTHUS (C. r. 115, 839), Blausäure, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff und Borsäure nach MAYER (a. a. O.) ohne Einfluss; Chlorkalium und Chinin wirken hemmend, Salmiak und Curare fördernd, und in Gemengen von Chlorkalium und Salmiak oder von Chinin und Curare heben sich diese Wirkungen wieder auf (NASSE, Centr. 92 b., 253); Salicylsäure ist schon in kleinen Mengen sehr schädlich (GRIFFITHS, N. 53, 28), ebenso Phenol (FISCHER, B. 27, 2985) und Borax, letzterer infolge seiner schwach alkalischen Reaction; Alkoholzusatz veranlasst eine, seiner Menge annähernd proportionale Verlangsamung der Inversion, die bei 5 Proc. Zusatz schon fast 50 Proc. des Gesammtbetrages erreicht (O'SULLIVAN und TOMPSON).

Da gesunde Hefe, entgegen BERTHELOT und ONIMUS (a. a. O.), an Wasser kein Invertin abgiebt, andererseits aber auch geborstene Hefenzellen sich noch als invertirend erweisen, so muss, nach O'SULLIVAN (Chz. 16, 869; S. 1892, 593), die Wirkung des Invertins ursprünglich unmittelbar unter dem Einflusse des Protoplasmas erfolgen, dem es als Bestandtheil, vermuthlich in Form eines sogenannten Zymogenes angehört. Verwendet man zur Hydrolyse des Zuckers statt Invertin Hefe, — die man jedoch bei länger andauernden Versuchen suspendirt, also in Bewegung erhalten muss, um vergleichbare Resultate zu erzielen, — so ergiebt sich, dass in beiden Fällen die Hydrolyse gleich glatt verläuft, dass jedoch die Hefe weit widerstandsfähiger ist, als das reine Invertin; sie vermag z. B. eine, ihre Thätigkeit völlig lähmende Menge Alkali zu neutralisiren, und dann wieder weiter zu wirken. Stets wird die gesammte vorhandene Invertinmenge gleich bei Beginn der Reaction wirksam, und bleibt dies bis

zur Beendigung derselben; Hydrolyse und Gährung durch Hefe verlaufen aber zeitlich nicht parallel, es werden z. B. bei Anwendung von 0,4 bis 8 Proc. Hefe vom Zuckergewichte, auf 100 Thle. invertirten Zucker anfangs nur 0 bis 3,7 Thle. vergohren, ohne dass jedoch die vorherige hydrolytische Thätigkeit der Hefe deren Fähigkeit, später Gährung zu erregen, im Geringsten beeinträchtigt (O'SULLIVAN, N. 66, 289; B. 26, R. 614; N. Z. 30, 187; Centr. 93, 540).

Was die Natur des sogenannten reinen, aber schwerlich einheitlichen Invertins betrifft (dessen Identität mit den ursprünglichen, invertirend wirkenden Gruppen des Protoplasmas natürlich dahinsteht), so vermuthet LÖW (Pf. 27, 203; J. pr. II, 37, 101), das Invertin sei, ebenso wie andere lösliche Enzyme, ein Eiweisskörper vom Charakter des Peptones, und seine Wirkung beruhe auf dem Vorhandensein mehrerer, in heftigen Schwingungen befindlicher Aldehydgruppen, durch deren relative Stellungen mannigfaltige Bewegungszustände erzeugt werden können, welche die Fähigkeit der Enzyme erklären, auf verschiedene Substrate auch in verschiedener Weise einzuwirken: das Invertin z. B. hydrolysirt Rohrzucker, Milchzucker (nach DASTRE C. r. 96, 932, jedoch nicht nach FISCHER, B. 27, 2985), und Isomaltose (LINTNER, Centr. 92, 872), nicht aber Stärke, Inulin, Gummi und Maltose (HANSEN, Centr. 88, 1391); die Diastase Stärke, nicht aber Rohrzucker, Inulin und die Glykoside (BOURQUELOT, J. ph. V, 11, 367); das Pankreatin Stärke, nicht aber Rohrzucker und Inulin (LÖW, Pf. 27, 203); die Glykase des Maises Stärke, nicht aber Rohrzucker (VAN LAAR, Bl. B. 7, 138); das Enzym des arabischen Gummis Stärke, nicht aber Rohrzucker (BÉCHAMP, Chz. 17, 1341); das Enzym der Leber Stärke und Glykogen, nicht aber Rohrzucker und Inulin (NASSE, Centr. 90 b., 254); das Emulsin Rohrzucker (nach OMEIS, Chz. 13, 971, jedoch nicht nach FISCHER a. a. O.), Milchzucker, und auch viele Glykoside, nicht aber Maltose und Inulin; das Ptyalin Stärke und viele Glykoside, z. B. Salicin (STICKER, Centr. 89, 600), u. s. f. Aehnliche Gedanken wie LÖW sprachen auch schon MAYER, sowie RITSERT (Centr. 91, 693) und JAGER (Centr. 90 b., 247) aus, welcher Letztere die Enzyme als physikalische Modificationen anderer, an sich indifferenter Stoffe betrachtet, während SEBELIEN (Chz. 18, 553) sie überhaupt nicht als materielle Substanzen, sondern als Energieformen, die gewissen Molecülen anhaften, angesehen haben will; derartige, zum Theil nicht unbedenkliche Definitionen sind allerdings nichts

weiter als Worterklärungen, aus denen irgend ein vollkommenerer Aufschluss über Wesen und Thätigkeit der Enzyme nicht zu schöpfen ist. — Betreff der von FISCHER vermutheten stereochemischen Einflüsse siehe weiter unten.

Ueber die Identität des Hefeninvertins, das nach BAU (Chz. 16, 143) und DONATH (Chz. 16, 459) in allen gegohrenen Flüssigkeiten nachzuweisen ist, mit anderen Invertinen, ist nichts Näheres bekannt. BÉCHAMP (C. r. 58, 601; 59, 496) fand solche in vielen Blüthen und Früchten, von welchen namentlich die der Bananen sehr reich daran sind (MIERAU, Chz. 17, 1021 und 1288), ferner im arabischen Gummi (Bl. III, 9, 169), in gewissen Schimmelpilzen, was neuerdings auch KELLNER bestätigte (Chz. 19, 97), und in zahlreichen anderen höheren und niederen Pilzen, unter denen der bösartige Rübenschädiger Phoma Betae (FRANK, Z. 45, 186) besonders zu erwähnen ist; nach KETEL (Apotheker-Zeitung 1892, Nr. 71) enthält auch der Honig ein invertirendes Enzym, das jedoch möglicherweise den Bienen entstammt, die ein solches nach ERLENMEYER und PLANTA in grösserer Menge absondern.

Die Ansicht MAYER's, dass die Bierhefe, da sie noch bei 66° C. Hydrolyse des Rohrzuckers bewirke, neben dem eigentlichen Invertine noch andere, gegen hohe Temperaturen widerstandsfähige Enzyme enthalten müsse, ist nach HANSEN nicht begründet, vielmehr ist diese Hydrolyse der Thätigkeit gewisser, in gewöhnlicher Bierhefe niemals fehlender Spaltpilze zuzuschreiben. In der That enthalten zwar nicht alle Spaltpilze (wie behauptet worden ist), aber doch sehr viele ein invertirendes Enzym (VIGNAL, C. r. 105, 311; FERMI, Centr. 93, 103); auf die Gegenwart solcher Spaltpilze ist auch vermuthlich zum Theile die seit Langem bekannte invertirende Eigenschaft des menschlichen und thierischen Darmsaftes zurückzuführen, da MANFREDI und BOCCARDI (Centr. 89 b., 464) sowie JAKSCH (H. 12, 116) aus Darmsaft und Fäces invertirende Spaltpilze bezw. Invertin direct abzuscheiden vermochten.

Entgegen dem isolirten käuflichen Invertine vermag indessen nach FISCHER (B. 27, 2986) Hefeninfusion nicht allein Rohrzucker, sondern auch Maltose zu spalten, da in ihr, neben Invertin, noch eine Glykase vorhanden ist, der das Vermögen zukommt, Maltose zu hydrolysiren (FISCHER, B. 27, 2990 und 3479); dies bestätigte auch RÖHMANN (B. 27, 3251). Die sogenannte Milchzuckerhefe, sowie die Kefirkörner, führen nach

FISCHER gleichfalls neben der, den Milchzucker hydrolysirenden Laktase, noch ein zweites, Saccharose invertirendes Enzym.

Alkoholische Gährung des Rohrzuckers vermögen auch eine Anzahl von Schimmelpilzen zu erregen, und zwar hauptsächlich nur solche, welche ein invertirendes Enzym absondern (BÉCHAMP, C. r. 46, 44); an der Oberfläche der Lösungen vegetirend, verbrennen dieselben den Zucker zu Kohlensäure und Wasser, taucht man sie aber völlig unter, so dass die Sauerstoffaufnahme aus der Luft unmöglich wird, so bewirken sie, unter oft beträchtlicher Veränderung ihrer Formen, alkoholische Gährung, die aber stets nur schwach und unvollständig ist, da schon kleine Mengen Alkohol (2 bis 3 Proc.) ihren weiteren Fortgang stören oder hindern. Zu den Schimmelpilzen, die Invertin absondern und Gährung erregen, gehören z. B. Mucor racemosus (BAIL, „Flora" 1857, 417; FITZ, B. 8, 1540), Penicillium glaucum (BREFELD), Aspergillus niger (BOURQUELOT), Aspergillus Oryzae (KELLNER, MORI und NAGAOKA, H. 14, 297), der sogenannte Ananaspilz KAYSER's (Centr. 92, 483), Thielaviopsis aethaceticus (WENT, D. Z. 18, 1392) u. A. Dagegen besitzen kein Invertin und bewirken keine Gährung: Mucor mucedo, spinosus, erectus, stolonifer, und circinelloïdes (GAYON, A. ch. III, 14, 258), die Mucorarten von ROUX (Bl. II, 35, 371), MENDES (Bl. Ass. 2, 372), GAYON und DUBOURG (C. r. 103, 885), u. A.; vermuthlich sind deren Membranen nur für die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ permeabel, nicht aber für Rohrzucker, und da dieser in Ermangelung eines Invertines nicht hydrolysirt werden kann, so wird auch seine Assimilation unmöglich. Dieser Hypothese kommt aber jedenfalls keine allgemeine Gültigkeit zu, da einige Schimmelpilze der Gattung Monilia, z. B. M. candida, den Rohrzucker ohne vorherige Inversion, also direct vergähren, wie zuerst HANSEN, und später BAU (Chz. 16, R. 314) nachwies; ähnlich verhält sich Monilia javanica (WENT und PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 1043), während Monilia albicans keine Gährung bewirkt (LINOSSIER und ROUX, C. r. 110, 868), und ebenso wenig Oïdium lactis sowie andere Schimmelpilze dieser Gattung (HANSEN).

Aus dem Genus der Sprosspilze erregt der sogenannte Saccharomyces apiculatus keine Gährung (ROMMIER, C. r. 110, 536; AMTHOR, H. 12, 558), und enthält auch kein Invertin (MARTINAND, C. r. 108, 1067); dasselbe gilt für die Mycoderma-Arten (BEYERINCK, Centr. 92, 446). Die Torulaceen verhalten sich verschieden; aus den Untersuchungen von ADAMETZ, BEYERINCK,

Duclaux, Grönlund, Hansen, Kayser, Kramer, Schjerning, u. A., geht mit Bestimmtheit hervor, dass manche Species derselben Rohrzucker vergähren, andere hingegen nicht.

Ob die Pilze der Gattung Fusarium alkoholische Gährung zu erregen vermögen, ist noch zweifelhaft; sie enthalten ein Invertin, scheiden es aber nicht aus, so lange nur Mycelbildung stattfindet, sondern erst, wenn sich die Conidïen entwickeln (Wasserzug, Centr. 88, 974).

Gewisse mycellose Pilze, z. B. Prototheca uniformis und P. Zopfii, die im Schleimflusse der Linden und Kastanien vorkommen, vergähren den Zucker direct, ohne vorherige Inversion (Krüger).

Alkohol tritt auch als Product der Vergährung des Rohrzuckers durch verschiedene Spaltpilze auf, jedoch stets nur in geringer Menge (s. unten); die meisten Fälle sind übrigens nur ungenügend untersucht.

Methylalkoholische Gährung. Diese Gährung, die Marcano (C. r. 108, 955) an Zuckerrohrsäften beobachtete, soll durch eine ächte Hefenart, deren Sporen in der Luft vorkommen, eingeleitet werden, und neben viel gewöhnlichem Alkohol, Mannit, und einer öligen Fettsäure, eine bedeutende Menge Methylalkohol ergeben, während Glycerin, Bernsteinsäure, und höhere Alkohole vollständig fehlen. Die Hefe bildet glänzende vereinzelte Zellen, wirkt am besten bei 30 bis 35° C., und ist gegen niedrigere Temperaturen (schon 18 bis 20°) sehr empfindlich; sie scheidet ein Invertin ab, vergährt am raschesten 18- bis 20 procentige Zuckerlösungen, und liefert dabei etwas geringere Alkoholausbeuten als gewöhnliche Bierhefe. — Eine nähere Prüfung dieses Gährungsvorganges und seiner „Hefe“, deren Resistenz gegen den sonst so schädlichen Methylalkohol besonders auffällig erscheint, wäre dringend zu wünschen.

Milchsäure- und Buttersäure-Gährung. Die Milchsäuregährung des Rohrzuckers, die bei Rübensäften schon von Achard, und später (1818) von Vogel beobachtet wurde, wird wesentlich durch dieselben Spaltpilze eingeleitet, wie jene des Traubenzuckers; mit Leichtigkeit liefern grosse Mengen Milchsäure namentlich auch gewisse, in den Malzmaischen vorkommende Sarcina-Arten, die zu den Coccaceen gehören (Lindner, Centr. 87, 1507). Unter den Nebenproducten der Milchsäuregährung fanden Liebig und Pasteur, wenn man die Lösung sauer werden lässt, viel Mannit, und Grillone (A. 165, 217) sowie Lieben

(A. 170, 89) einen grösseren Procentsatz Capronsäure; möglicherweise traten jedoch hierbei fremde Gährungserreger in Wirksamkeit. Die Angabe PASTEUR's, dass der Rohrzucker bei der Milchsäuregährung zunächst invertirt werde, ist nach HUEPPE (Centr. 84, 315) richtig, die Inversion erfolgt aber nicht durch ein von den Spaltpilzen ausgeschiedenes Enzym.

Die Buttersäuregährung des Rohrzuckers wird durch eine Anzahl theils aërober, theils anaërober Spaltpilze verursacht. Zu den ersteren gehören Bacillus subtilis und Bacteria termo (FITZ, B. 11, 53 und 1890), zu den letzteren hauptsächlich der Bacillus butylicus (FITZ, B. 15, 867; 17, 1188), der mit dem Clostridium butyricum PRAZMOVSKI's, dem Bac. amylobacter VAN TIEGHEM's und DEHÉRAIN's (A. a. 10, 5; 17, 95), und dem Granulobacter saccharobutyricum von BEYERINCK (Centr. 93 b., 360 und 94, 963) verwandt, vielleicht sogar identisch zu sein scheint. Dieser Spaltpilz scheidet, wie FITZ und auch STROHMER (Ö. 20, 7) fanden, ein Invertin aus, und vergährt dann den invertirten Zucker, wobei, auf je 100 Thle. Invertzucker berechnet, 42,5 Thle. Buttersäure, 0,3 Thle. Milchsäure, 0,5 Thle. Butylalkohol, etwas Bernsteinsäure, und eine Spur fester Fettsäure entstehen; TEIXEIRA-MENDÈS (Bl. Ass. 3, 50 und 74; N. Z. 14, 218) erhielt auch etwas Essigsäure und viel Kohlensäure. Ein sehr ähnlicher, aber facultativ aërober Bacillus, der am besten bei 37 bis 40° gedeiht, und erst bei 55 bis 56° getödtet wird, ergiebt als Hauptproduct Buttersäure, und daneben Essigsäure, etwas Ameisensäure, Bernsteinsäure, Mannit, und etwas Alkohol (FITZ, B. 16, 844).

Schleimige Gährung. Unter diesem Namen sind auch beim Rohrzucker Vorgänge sehr abweichender Art, deren Ursprung auf verschiedene Gährungserreger zurückzuführen ist, zusammengeworfen worden.

Bei der sogenannten Dextrangährung durch Leuconostoc mesenterioïdes sollte der Rohrzucker nach DURIN (J. fabr. 17, 30; Z. 26, 752) und VAN TIEGHEM (J. fabr. 20, 32), gemäss der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$$

glatt in Dextran und Fruktose zerfallen, und letztere erst nachträglich vergohren werden; LIESENBERG und ZOPF (D. Z. 17, 904 und 1644) fanden jedoch, dass zunächst Inversion, und dann Vergährung ohne Gasentwickelung, unter Entstehung von Milchsäure und Dextran statthat, dass aber dieses auch hier ausschliesslich als Bestandtheil der quellenden Gallerthülle, demnach

als Assimilations- und nicht als Gährungsproduct anzusehen ist. Die Assimilation des Rohrzuckers durch den Leuconostoc mesenterioïdes, der noch bei 50° C. und darüber üppig gedeiht (HERZFELD, Z. 41, 44; STROHMER, Ö. 20, 7), ist eine sehr lebhafte, denn nach VAN TIEGHEM verbraucht 1 kg Leuconostoc zu seiner Entwickelung etwa 600 g Rohrzucker.

Ebenfalls nur ein Bestandtheil der gequollenen Zellenmembranen, und kein Product der Zersetzung des Zuckers, ist die Gallerte, welche der Bacillus viscosus sacchari von KRAMER (M. 10, 467) absondert; dieser Bacillus, vielleicht der nämliche, den auch BAUER beobachtete (Ö. 11, 630; Z. 32, 883), ist aërob, bildet bis 50gliedrige Ketten abgerundeter Stäbchen, hat sein Optimum bei 25° und vergährt allein Rohrzucker, und zwar nur in neutraler oder schwach alkalischer, Nährstoffe enthaltender Lösung, während er in Traubenzuckerlösung zwar wächst, aber keine Gährung erregt. Umgekehrt wächst der sehr ähnliche Bac. viscosus vini KRAMER's zwar in Rohrzuckerlösungen (in schwach sauren), bewirkt aber nur in Traubenzuckerlösungen Gährung und Gallertbildung; er ist ausgeprägt anaërob, und hat sein Optimum bei 15 bis 18°. Zwei nicht näher charakterisirte Abarten des Bac. viscosus, die Rohrzucker jedoch nur in Gegenwart von Nährlösung vergohren, und dabei Kohlensäure, Milchsäure und Gallerte abschieden, beobachtete auch VAN LAER (Chz. 14, R. 9; Centr. 90, 804).

Zu den Erregern der „wahren“ schleimigen Gährung, bei der Dextran direct aus dem Rohrzucker gebildet werden soll, gehört der Micrococcus gelatigenosus, den zuerst (1878) BINZ, später BRÄUTIGAM (Chz. 15, R. 230; B. 25, R. 863; Centr. 92b., 648) und RITSERT (Centr. 92, 236) beschrieben, und dessen Sporen in der Luft sehr verbreitet sind; er gedeiht am besten in zehnprocentiger Zuckerlösung, scheidet ein Invertin aus, und vergährt nur Rohrzucker, nicht aber Traubenzucker, wobei Milchsäure und Dextran entstehen. Ganz ebenso verhalten sich der Bac. gummosus und der Micrococcus gummosus von HAPP (Centr. 94, 161); sie vergähren, auch ohne Nährlösung, zehnprocentige Rohrzuckerlösung, nicht aber Glykoselösung, und liefern Dextran, Kohlensäure, Mannit, Milch- und Buttersäure. Nach BÉCHAMP (C. r. 93, 2; Z. 31, 852) gehört zu dieser Gruppe von Gährungserregern auch ein, 1843 von PÉLIGOT, und später von PASTEUR beschriebener Mikroorganismus der schleimigen Gährung; er vergährt ebenfalls nur Rohrzucker, und zwar liefern 100 Thle.

des Letzteren nach PASTEUR 45,5 Thle. Dextran und 51,1 Thle. Mannit, und nach BÉCHAMP 40 Thle. Dextran, 5 Thle. Mannit, 7 Thle. milchsauren Kalk, 0,96 Thle. Essigsäure, 3,36 Thle. Alkohol, und etwas Kohlensäure.

Weinige Gährung. Unter diesem Namen beschrieb JODIN (C. r. 53, 1252) eine eigenthümliche, angeblich durch eine Torulacee verursachte Gährung, welche eintreten soll, wenn man Zucker nebst 0,1 bis 0,2 Proc. Ammoniumphosphat, in wässeriger Lösung bei 16 bis 20° C., längere Zeit an der Luft stehen lässt. Hierbei werden zwei neue Zuckerarten gebildet, deren eine, die Paraglykose $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, oder bei 100° $C_6H_{12}O_6$, amorph, zerfliesslich, rechtsdrehend ($\alpha_j = + 40^0$), und etwa so stark reducirend wie Milchzucker ist, während sich die zweite als Parasaccharose erweist (s. diese). Näheres über den ganzen Vorgang, der eigentlich den Namen einer Gährung nicht zu verdienen scheint, ist nicht bekannt geworden.

Oxydationsgährung. Nach BLONDEAU (C. r. 57, 953) soll der Rohrzucker in Gegenwart gewisser, nicht näher charakterisirter Mikroorganismen, direct in Essigsäure verwandelt werden; diese Angabe galt lange Zeit hindurch für irrthümlich, ihre Richtigkeit muss aber gegenwärtig mindestens als möglich anerkannt werden, da nicht nur gewissen Formen der, nach HANSEN (Centr. 94, 331 und 94 b., 920) äusserst wandlungsfähigen Mycoderma-Arten, sondern auch Spaltpilzen (BAGINSKY, H. 12, 434), ja sogar Sprosspilzen (LAFAR, Chz. 17, R. 277) die Fähigkeit directer Essigsäurebildung zukommt.

Nach BÉCHAMP (C. r. 63, 451; Bl. III, 7, 753) findet sich in der Kreide von Sens, begleitet von Spuren albuminoïder Substanz, ein eigenthümlicher Mikroorganismus, Microzyma cretae, welcher wässerige Zuckerlösungen vergährt, und dabei viel Essigsäure, ferner Milch- und Buttersäure, Propion-, Valerian-, Capron-, Capryl-, und Oenanthylsäure, Wasserstoff, Kohlensäure, Sumpfgas, Alkohol und höhere normale Alkohole liefert. CHAMBERLAND und ROUX (C. r. 92, 1165) bestreiten die Existenz des Microzyma; SPRINGER (Am. 4, 452) hält es für identisch mit dem sogenannten denitrificirenden Fermente, das nach WINOGRADSKY (C. r. 118, 353) und MARSCHAL (Bl. B. 7, 369) ausschliesslich anaërob ist, Essigsäure, Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff (bis 70 Proc. des Gasgemisches) entwickelt, und aus Wasserstoff und Stickstoff, den es dadurch frei macht, Ammoniak bildet. Vielleicht ist auch BÉCHAMP's Microzyma einer jener Organismen, die nach

DEHÉRAIN und MAQUENNE (B. 14, 2906; Z. 16, 973; C. r. 97, 803), sowie nach GAYON und DUPETIT (B. 15, 2736; Bl. II, 39, 49), deren Beobachtungen VIVIEN (Bl. Ass. 11, 520), DEWALD (D. Z. 19, 52) und ANDRLIK (B. Z. 18, 190) bestätigten, im feuchten Erdboden reichlich vorkommen; 100 Thle. Rohrzucker liefern bei der Vergährung 23 Thle. Essigsäure, 22 Thle. Buttersäure, etwas Propionsäure, 1 Thl. Alkohol, 0,5 Thle. höhere Alkohole (Amyl- und Hexylalkohol), viel Kohlensäure, und Wasserstoff; in Gegenwart von Kaliumnitrat wird aber auch Stickstoff, mit viel Stickoxydul vermischt, abgeschieden.

Bacterium aceti und Bact. xylinum wachsen in Rohrzuckerlösungen, jedoch ohne sie zu vergähren (BROWN, S. 50, 643; 51, 638); Saccharomyces Hansenii und Sclerotinia sclerotiorum veranlassen, ebenso wie bei Traubenzucker, die sogenannte Oxalsäuregährung (ZOPF, Bot. 7, 94).

Der Schimmelpilz Thielaviopsis aethaceticus von WENT (D. Z. 18, 1392) vergährt den Rohrzucker nach vorheriger Inversion, und liefert Essigsäure, Alkohol, Aethylacetat, und die charakteristischen Ananasäther; ähnlich verhält sich KAYSER's sogenannte Ananashefe (Centr. 92, 483). Die Vergährung mittelst der Schimmelpilze Citromyces Pfefferianus und C. glaber liefert bis zu 50 Proc. des Zuckers an Citronensäure (WEHNER, Bot. 11, 333).

Sonstige Spaltpilzgährungen. Ausser den schon erwähnten Spaltpilzgährungen sind noch eine grosse Anzahl anderer bekannt, jedoch zumeist nur oberflächlich untersucht. Der Bac. orthobutylicus vergährt Rohrzucker direct, und liefert dabei als charakteristisches Product normalen Butylalkohol (GRIMBERT, Chz. 17, R. 169); der Bac. amylocymicus giebt Amylalkohol, Alkohol, Essigsäure. Buttersäure, Ameisensäure und Wasserstoff (PERDRIX, Chz. 15, R. 254), der Bacillus des malignen Oedems Ameisensäure, Milchsäure und Buttersäure (KERRY und FRÄNKEL, M. 12, 350), der Pneumoniecoccus Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Alkohol, Kohlensäure und Wasserstoff (BRIEGER, H. 8, 306; FRANKLAND und FREW, N. 63, 136), der Bac. aethaceticus Alkohol, Essigsäure und Ameisensäure (FRANKLAND, Centr. 93, 217), der Bac. aethacetosuccinicus auch noch Bernsteinsäure (FRANKLAND, N. 65, 82 und 213), der Bac. corticalis viel Kohlensäure und Wasserstoff (HAENLEIN, D. 275, 209), u. s. f., u. s. f. Sehr merkwürdig sind einige von TEIXEIRA-MENDÈS (Bl. Ass. 3, 50 und 74; N. Z. 14, 218) in trüben Filter-Absüsswässern aufgefundene, leider nicht genau beschriebene Spaltpilze: der erste

ist facultativ aërob, und liefert in neutraler Lösung, bei 40 bis 45° C., 25 Proc. Alkohol, 25 Proc. Kohlensäure, 30 Proc. Essigsäure, eine Spur Propionsäure und 20 Proc. Bernsteinsäure; der zweite ist aërob, und giebt bei 38 bis 40° C. 11 Proc. Essigsäure, 1 Proc. Ameisensäure, 9 Proc. Alkohol, und 17 Proc. Bernsteinsäure; der dritte ist aërob, gedeiht nur in neutraler Lösung, am besten bei 41 bis 43° C., und vermag Rohrzucker nicht zu invertiren, wohl aber invertirten zu vergähren; der vierte zeichnet sich dadurch aus, dass er den Rohrzucker direct, und zwar noch in 40- bis 45procentiger Lösung vergährt; der fünfte endlich ist facultativ aërob, hat sein Optimum bei 35 bis 38° in neutraler Lösung, und liefert aus 100 Thln. Zucker 18,7 Proc. Alkohol, 16,8 Proc. Ameisensäure, 21,9 Proc. Essigsäure, 18,1 Proc. Kohlensäure, und nicht weniger als 24,5 Proc. Bernsteinsäure, so dass man hier mit Recht von einer Bernsteinsäuregährung sprechen könnte.

Einen eigenthümlichen Spaltpilz beschrieb LADUREAU (A. a. 11, 404; Z. 35, 126); dieser invertirt Zuckerlösungen, die dabei klar und glanzhell bleiben, sehr rasch, vermag sie aber nicht zu vergähren. Es zeigte z. B. eine 90procentige Rohrzuckerlösung, nach 1, 10 und 30 Stunden, nur mehr + 87°, + 60° und 0° Drehung und nach 5 Tagen eine Rotation von — 39°, die sodann constant blieb.

Zu den Farbstoffe absondernden Bacterien scheinen die zuerst von PAYEN (Z. 2, 19), später von MANFREDI und BOCCARDI (Centr. 88, 553; 89 b., 463) beobachteten Organismen zu gehören, die weissen, festen, feucht gewordenen Zucker unter Bildung gelbroth bis tiefroth gefärbter Höhlungen, Rinnen und Streifen anfressen, und von PAYEN als Glycyphyla erythrospora und Glyc. elaeospora bezeichnet werden.

Von den Leuchtbacterien vergähren Photobacterium Fischeri, balticum, indicum und luminosum auch Rohrzucker, jedoch nur langsam und unvollständig, da bald Säure entsteht, die ihr weiteres Wachsthum hemmt (BEYERINCK, Centr. 91, 225; 91 b., 255); Ph. Pflügeri, phosphorescens, und javanense vergähren dagegen Rohrzucker nicht (EYKMAN, Centr. 93, 104), vermuthlich weil sie ihn nicht zu invertiren vermögen, denn bei Zusatz von Invertin tritt Vergährung ein (BEYERINCK, Centr. 89, 81).

### 6. Die Verbindungen des Zuckers.

a) Verbindungen mit Säuren, Aldehyden, Acetonen u. s. f.; Aether des Zuckers.

Tetranitro-Saccharose, $C_{12}H_{18}(NO_2)_4N_{11}$, wird nach SCHÖNBEIN (P. I, 70, 167), SOBRERO (C. r. 24, 247), und KNOP (J. pr. I, 56, 334), durch allmähliches Eintragen von Zuckerpulver in ein erkaltetes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhalten, und scheidet sich als weisse, teigartige, in der Kälte trotz ihrer Sprödigkeit knetbare, und zu prächtig seidenglänzenden Fäden ausziehbare Masse ab; sie schmilzt bei 20°, ist beim Erwärmen sehr explosiv, weshalb man sie unter dem Namen „Vixorit" als Sprengmittel vorgeschlagen hat, und löst sich nicht in Wasser (mit dem sie beim Kochen zerfällt), wohl aber in fetten Oelen, Alkohol und Aether. Durch Verdunsten einer bei 0° bereiteten ätherischen Lösung gewinnt man sie in kleinen nadelförmigen Krystallen, die sich an feuchter Luft zersetzen; fügt man zur alkoholischen Lösung Ammoniumsulfit, so entweichen Stickstoff und andere Gase, während die Ammoniumsalze mehrerer nicht näher bekannter Säuren entstehen.

Octonitro-Saccharose, $C_{12}H_{14}(NO_2)_8O_{11}$. Diese Verbindung stellt man nach ELLIOT (Am. 1882, 147; Z. 32, 890) dar, indem man in ein Gemenge von 50 g Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 und 25 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,53 bei 15° C. 25 g feinsten Zuckerstaub 15 Minuten lang einrührt, die klebrige, seidenglänzende Masse mit Wasser ausknetet, bis sie säurefrei ist, und sie sorgfältig bei gewöhnlicher Temperatur trocknet; in kaltem und heissem Wasser, sowie in absolutem Alkohol ist sie leicht, in Alkohol von 80 Proc. schwer, in Alkohol von 50 Proc. gar nicht löslich, wird bei 30° wachsweich, und zersetzt sich explosionsartig beim Erwärmen. Schwefelammonium reducirt sie unter Regenerirung von Rohrzucker.

Monacetyl-Saccharose, $C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$, entsteht durch Erhitzen von 1 Thl. Zucker mit 0,5 Thln. Essigsäureanhydrid, und Fällen der Lösung mit Aether, als weisse amorphe, in Wasser und Alkohol lösliche Masse (SCHÜTZENBERGER und NAUDIN, Bl. I. 12, 206).

Tetracetyl-Saccharose, $C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$, erhält man als Nebenproduct bei der Darstellung des Monacetates; beim

Fällen des letzteren verbleibt sie in der Lösung, da sie sich auch in Aether auflöst.

Hexacetyl-Saccharose, $C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_6O_{11}$. Die von HERZFELD (N. Z. 3, 155) unter diesem Namen beschriebene Verbindung scheint nur ein unreines Octacetat gewesen zu sein; MAUMENÉ erwähnt ebenfalls ein Hexacetat, macht jedoch keinerlei nähere Angabe darüber.

Heptacetyl-Saccharose, $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_7O_{11}$, bildet sich als gummiartige, weisse, in Aether unlösliche Masse, beim Erwärmen von Zucker mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, Bl. I, 12, 204; C. r. 61, 485).

Octacetyl-Saccharose, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, den vollständig acetylirten Rohrzucker, stellten zuerst HERZFELD (B. 13, 267) und DEMOLE (C. r. 89, 481) in unreinem, amorphem, später HERZFELD (Z. 37, 422) in reinem krystallisirten Zustande dar. Kocht man 1 Thl. Zucker mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. wasserfreiem Natriumacetat, oder erhitzt man feines Zuckerpulver mehrere Tage mit wasserfreiem Chloracetyl, lässt das Reactionsproduct unter öfterem Rühren und Auswaschen mehrere Tage mit Wasser stehen, und krystallisirt schliesslich mehrmals aus Alkohol von 96 Proc. um, so erhält man das Octacetat in strahlenförmigen Gruppen feiner weisser Nadeln vom Schmelzp. 67°; es schmeckt bitter, hat bei 16° das spec. Gew. 1,27, zeigt Rechtsdrehung (etwa $\alpha_D = + 38{,}36°$), ist in Wasser fast unlöslich, löst sich in Aether und Alkohol von 96 Proc. (bei 8° in 160, bei 10° in 115 Thln.), wirkt nicht reducirend, und regenerirt beim Verseifen Rohrzucker. Setzt man bei der Darstellung des Octacetates Chlorzink zu, selbst nur 1/300 Proc., so entstehen nach TANRET (C. r. 120, 194) stets Acetate der Glykose und Fruktose als Nebenproducte, und die glatte Verseifung des Octacetates gelingt dann nicht mehr.

Pentabenzoyl-Saccharose, $C_{12}H_{17}(C_7H_5O)_5O_{11}$, erhielt KUENY (H. 14, 330) durch Behandeln zehnprocentiger Rohrzuckerlösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge als krystallinisches, in Alkohol lösliches Pulver vom Schmelzp. 106°.

Hexabenzoyl-Saccharose, $C_{12}H_{16}(C_7H_5O)_6O_{11}$, entsteht nach BAUMANN (B. 19, 3220) beim Schütteln einer mit 210 ccm zehnprocentiger Natronlauge versetzten Lösung von 5 g Rohrzucker in 15 g Wasser, mit 30 ccm Benzoylchlorid, und bildet weisse, in Alkohol lösliche Krystalle. SKRAUP (M. 10, 398) fand den Schmelzpunkt der amorphen Verbindung bei 109°.

Heptabenzoyl-Saccharose, $C_{12}H_{15}(C_7H_5O)_7O_{11}$, beobachtete PANORMOFF (Centr. 91 b., 853) als amorphe weisse Masse vom Schmelzp. 98°, gelegentlich seiner vergeblichen Versuche ein Octobenzoat darzustellen.

Arsenigsäure-Verbindung, $C_{12}H_{22}O_{11}.As_2O_3$. Dieselbe entsteht nach MAUMENÉ beim langsamen Verdunsten einer Lösung, die je 1 Mol. Rohrzucker und Arsenigsäureanhydrid enthält.

Borsäure-Verbindung. Nach DUBRUNFAUT soll sich Rohrzucker mit Borsäure verbinden, und auch ROHKRÄMER hat ein derartiges Condensationsproduct beschrieben, das aber MARPMANN (Centr. 90, 1071) als ein blosses Gemenge erkannte; KLEIN (C. r. 99, 144) und JEHN (A. ph. 25, 250; 26, 495) konnten keinerlei Reaction zwischen Borsäure und Rohrzucker nachweisen. Setzt man nach DONATH (Chz. 17, 1826) zu einigen ccm kalter dreiprocentiger Boraxlösung, der man etwas alkoholisches Phenolphtaleïn zugefügt hat, einen Tropfen gesättigter Zuckerlösung, so tritt Entfärbung ein, beim Erhitzen aber wird die Flüssigkeit wieder roth, und man kann dies durch abwechselndes Abkühlen und Anwärmen beliebig oft wiederholen; mit freier Borsäure findet jedoch diese Reaction (die übrigens auch viele andere Zuckerarten geben) nicht statt, und dies spricht gleichfalls gegen DUBRUNFAUT's Angaben.

Saccharose-Propionaldehyd, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_3H_6O$. Diese Verbindung gewann SCHIFF (A. 244, 19) durch Versetzen einer Lösung von Zucker in Essigsäure von 97 bis 98 Proc. mit einigen Tropfen Propionaldehyd, als farblose, gummöse, hygroskopische Masse, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Eisessig, und gar nicht in absolutem Alkohol und Aether löste. Auf die nämliche Weise entstehen die sehr ähnlichen Verbindungen:

Saccharose-Valeraldehyd, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_5H_{10}O$
Saccharose-Butylaldehyd, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_4H_8O$
Saccharose-Anisaldehyd, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_8H_8O_2$
Saccharose-Zimmtaldehyd, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_9H_8O$
Saccharose-Oenanthol, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_7H_{14}O$
Saccharose-Aceton, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_3H_6O$
Saccharose-Furfurol, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_5H_4O_2$
Saccharose-Campher, $C_{12}H_{22}O_{11}.C_{10}H_{16}O$.

### b) Verbindungen mit Basen; Doppelsalze.

Alkalisaccharate. Durch Fällen einer alkoholischen Zuckerlösung mit concentrirter Kali- oder Natronlauge erhält

man die Verbindungen $C_{12}H_{21}KO_{11}$ und $C_{12}H_{21}NaO_{11}$ (ROLLO, A. ch. II, 25, 48; PÉLIGOT, A. 30, 71; SOUBEYRAN, J. ph. III, 1, 649; BRENDEKE, A. ph. II, 29, 71; PFEIFFER und TOLLENS, A. 210, 297); nach DUBRUNFAUT entstehen dieselben auch beim Vermischen wässeriger concentrirter Lösungen ihrer Bestandtheile, und nach GUNNING (N. Z. 21, 338) tritt schon beim Eindampfen wässerigen Kaliumcarbonates mit Zucker eine ziemlich energische Umsetzung unter Bildung von Kaliumsaccharat ein. Versetzt man zuckerarme alkoholische Lösungen mit concentrirter Kali- oder Natronlauge, so bildet sich nach 24stündigem Stehen, an den Gefässwänden ein krystallinischer Anflug, dessen Zusammensetzung die oben angeführte sein soll, während MAUMENÉ auch noch eine Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11} + 3KOH$ beobachtet haben will. In frisch gefälltem Zustande sind die Alkalisaccharate gelatinöse, nicht süsse, in Wasser, Zuckerwasser und Weingeist sehr lösliche, in starkem Alkohol unlösliche Massen, die beim Erwärmen trocken und zerreiblich werden, und sich bei 97° unter Bräunung zersetzen. Ihre wässerigen Lösungen, die für viele Körper, z. B. zahlreiche Metalloxyde, ein erhebliches Lösungsvermögen besitzen, werden durch Kohlensäure in Zucker und Alkalicarbonat zerlegt; leitet man in eine siedende, feines Strontiumsulfatpulver enthaltende Kaliumsaccharat-Lösung Kohlensäure ein, so findet Umsetzung zu Kaliumsulfat, Strontiumcarbonat und Zucker statt (WACKENRODER, B. 18, R. 38). Auch der elektrische Strom zersetzt das Kaliumsaccharat in seine Bestandtheile (DESPEISSIS, N. Z. 13, 81).

Während die Alkaliverbindungen des Glycerins, des Mannits u. s. f., durch starkes Verdünnen ihrer Lösungen dissociirt werden, wobei sich die Basen in ihre Hydroxyde verwandeln (BERTHELOT und FORCRAND, C. r. 103, 596; 104, 116; 114, 226), zeigen die Alkalisaccharate auch in verdünnten Lösungen grosse Beständigkeit (DUBRUNFAUT; GUNNING, Ö. 7, 336; THOMSEN, B. 14, 1647; PFEIFFER und TOLLENS, Z. 31, 841), auf welche auch schon ihre hohe Bildungswärme hinweist; versetzt man z. B. 100 ccm 50procentiger Zuckerlösung bei 20° C. mit 50 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1,4, so steigt die Temperatur auf 38° C. Die Frage, ob der Zucker, in Gegenwart einer genügenden Menge Natronlauge, auch in verdünnter Lösung vollständig in Natriumsaccharat übergeführt werde, hat schon DUBRUNFAUT bejahend beantwortet, da er das Drehungsvermögen bei Zusatz von 1 Mol. Aetznatron auf 1 Mol. Zucker einen Grenzwerth erreichen sah; er schloss

hieraus zugleich, dass an Natrium reichere Verbindungen nicht gebildet werden. Spätere Forscher haben die Richtigkeit dieser Anschauungen bestätigt; für Lösungen mit $q$ Proc. Wasser, die je 1 Mol. Zucker und Aetznatron enthalten, fand THOMSEN (a. a. O.) als Formel für die Drehung $\alpha_D = +56{,}84 + 0{,}011359\, q + 0{,}00039944\, q^2$, woraus sich für $q = 0$, also für trockenes Natriumsaccharat, $\alpha_D = +56{,}84^0$ ergiebt; dieser Werth wird auch bei grossem Ueberschusse an Aetznatron nicht überschritten.

Mit den Kaliumsalzen zahlreicher organischer Säuren, z. B. der Ameisen-, Essig-, Wein-, Aepfel-, Bernstein-, Glutamin-, und Asparaginsäure bildet das Zuckerkalium nach GUNNING (N. Z. 21, 338) zähflüssige, syrupöse, in Wasser, Alkohol und Methylalkohol sehr lösliche Verbindungen von grosser Beständigkeit, deren Bedeutung für die Melassenbildung schon weiter oben erwähnt wurde; bei der Dialyse werden sie theilweise zerlegt (LIPPMANN, Chz. 12, R. 121; WULFF, Z. 38, 226).

Ob eine Verbindung zwischen Rohrzucker und Ammoniak besteht, ist ungewiss, obwohl nach BERZELIUS 171 Thle. Zucker in der Kälte 44,46 Thle. Ammoniak aufnehmen, was etwa einer Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11} + 5\,NH_3$ entspräche; da Rohrzucker mit Phenylhydrazin nicht reagirt (FISCHER, B. 17, 579), so ist eine directe Anlagerung von Ammoniak jedenfalls nicht wahrscheinlich.

Mit den Halogenverbindungen der Alkalimetalle bildet der Zucker eine Reihe von Doppelsalzen. Die Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11} . NaCl + 2\,H_2O$ wurde von PÉLIGOT (A. 30, 71) beschrieben, konnte aber dann lange Zeit hindurch von Niemandem wiedererhalten werden, so dass verschiedene Forscher, z. B. MICHAELIS (Z. 5, 221) und WEILER (Z. 9, 226) ihre Existenz überhaupt in Abrede stellten; erst MAUMENÉ (Bl. II, 15, 1) erhielt sie durch Verdunsten einer kalten Lösung von 15 Thln. Chlornatrium und 85 Thln. Zucker über Schwefelsäure aufs Neue, und zwar in Gestalt grosser, farbloser, orthorhombischer Krystalle, die bei 15° das spec. Gew. 1,574 zeigten, bei 147° unter Wasserabgabe in eine Verbindung $(C_6H_{12}O_6)_2 . NaCl$ übergingen (?), und bei 180° in Caramelin und Chlornatrium zerfielen. Wendet man andere als die von MAUMENÉ angegebenen Mengenverhältnisse an, so entstehen nach DUBRUNFAUT Mischkrystalle, die bald vorwiegend Zucker, bald Kochsalz enthalten, und von vereinzelten Krystallen reinen Zuckers und Chlornatriums durchsetzt sind; letzteres scheidet sich dabei, wie auch RETGERS (Z. Ph. 9, 300) bestätigte,

in seiner normalen Krystallgestalt ab. Durch Verdunsten einer Lösung von Zucker und viel überschüssigem Kochsalz gewann GILL (N. 23, 300; Z. 21, 293) eine Verbindung

$$2(C_{12}H_{22}O_{11}).3NaCl + 4H_2O$$

in kleinen, durchsichtigen, sehr harten Krystallen.

Das Doppelsalz $C_{12}H_{22}O_{11}.KCl + 2H_2O$ stellten zuerst DUBRUNFAUT und MÉHAY dar; VIVIEN erklärte es für ein Gemenge, MAUMENÉ (Bl. II, 19, 289) und VIOLETTE (C. r. 76, 485; Z. 23, 345) bestätigten aber die Angaben DUBRUNFAUT's. Nach Ersterem bildet die Verbindung rhombische, nach Letzterem monokline, mit denen des Rohrzuckers isomorphe Krystalle, die gut entwickelt, klar, durchsichtig, und nicht zerfliesslich sind.

Mit Jodnatrium der Verdunstung überlassen, scheidet der Zucker, welches immer auch die Mengenverhältnisse sind, stets die nämliche Verbindung $2(C_{12}H_{22}O_{11}).3NaJ + 3H_2O$ in grossen, monoklinen, farblosen Krystallen aus. Mit Bromnatrium erhält man kleine weisse Nadeln von $2(C_{12}H_{22}O_{11}).2NaBr + 3H_2O$; mit Bromkalium, Jodkalium, den Lithium- und Ammoniumsalzen entstehen keine festen Verbindungen, sondern theils zähflüssige, in hohem Grade zur Uebersättigung neigende Syrupe, theils Krystalle von wechselnder Zusammensetzung (GILL, a. a. O.).

Ebensolche Krystalle erhält man nach DUBRUNFAUT beim Verdunsten mit Kalium- oder Natriumnitrat versetzter Zuckerlösungen; sowohl diese Verbindungen, als auch die sämmtlichen wohl definirten Doppelsalze mit Chlorkalium und Chlornatrium sollen durch Dialyse fast völlig in ihre Bestandtheile zerlegt werden.

Baryumsaccharate. Beim Kochen einer Lösung von Zucker (1 Thl. in 2 Thln. Wasser) mit einer solchen von Barythydrat (1 Thl. in 3 Thln. Waseer) erhielt PÉLIGOT (A. ch. II, 67, 125) ein unlösliches Saccharat, dessen Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.BaO$, die STEIN (A. 30, 82) in $C_{12}H_{22}BaO_{11}$ umwandeln wollte, SOUBEYRAN (J. pr. I, 26, 498), DUBRUNFAUT und LEPLAY (1851), sowie STROMEYER (A. ph. III, 25, 229; Z. 37, 945) als richtig bestätigten. Durch Aufkochen einer Mischung von 500 g sechsprocentiger Zuckerlösung, und 100 g 20 procentiger Barythydratlösung, und Erkalten unter Luftabschluss, stellte Letzterer die Verbindung in Gestalt kleiner weisser Krystallwarzen her; PÉLIGOT hatte sie in weissen glänzenden Schuppen, sowie, beim Erhitzen von Zuckerlösung mit Barytlauge im Einschlussrohre auf 170°, in prachtvollen Krystallnadeln erhalten. Nach DUBRUNFAUT und

LEPLAY (Bl. Ass. 2, 243) gewinnt man Baryumsaccharat ferner durch Einwirkung von Schwefelbaryum auf Zucker, gemäss der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,BaS + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}BaO + Ba(SH)_2,$$

oder zweckmässiger durch Einwirkung von Schwefelbaryum und Aetznatron, gemäss der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} + BaS + NaOH = C_{12}H_{22}O_{11}.BaO + NaSH;$$

ebenso kann man auch Natriumsaccharat und Schwefelbaryum zur Umsetzung bringen:

$$C_{12}H_{21}NaO_{11} + BaS + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}.BaO + NaOH\,(?)$$

(ROMIGUIÈRES, S. ind. 26, 682). Endlich lässt sich auch eine, von LEPLAY (D. 186, 40) und von LEBAUDY (N. Z. 13, 39) zur Darstellung des Kalk- bezw. Strontium-Saccharates angegebene Reaction (s. unten) zu jener des Baryumsaccharates benutzen (ZSCHEYE und MANN, N. Z. 30, 162):

$$C_{12}H_{22}O_{11} + BaCl_2 + 2\,NaOH = H_2O + 2\,NaCl + C_{12}H_{22}O_{11}.BaO.$$

Auch beim Vermischen alkoholischer und methylalkoholischer Zucker- und Barythydrat-Lösungen scheidet sich Baryumsaccharat aus, und zwar leichter und vollständiger, wenn man Baryumhydroxyd als wenn man Aetzbaryt anwendet (STUTZER und SOSTMANN, Z. 34, 85; PÉLIGOT).

Das Baryumsaccharat ist frei von Krystallwasser, reagirt stark alkalisch und zieht begierig Kohlensäure an, besitzt einen ätzenden Geschmack, ist bei 150 bis 170°, nach MAUMENÉ sogar noch bei 200° vollkommen beständig, löst sich bei 15° in 47,6, bei 100° in 43,4 Thln. Wasser, und leicht in Zuckerwasser, ist aber unlöslich in Alkohol und Methylalkohol, und fast unlöslich in barythaltigem Wasser (DUBRUNFAUT); nach Versuchen, die FRERICHS (Z. 9, 227) an Hunden vornahm, ist es für diese nicht giftig. Beim Erwärmen entstehen Essigsäure und viel Milchsäure, bei der trockenen Destillation als Hauptproducte Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Aceton, und Furfuranderivate (MAUMENÉ).

Durch Kohlensäure lässt sich das Baryumsaccharat nur schwer vollständig zerlegen, und es bleiben schliesslich noch 2 bis 3 Proc. Baryt in Lösung; zur Entfernung desselben empfahlen DUBRUNFAUT und später WACKENRODER (N. Z. 16, 317), etwa zehn Minuten mit fein gepulvertem Gyps, oder mit den Sulfaten des Ammoniums, Magnesiums und Aluminiums zu kochen; man

erhält hierbei Baryumsulfat und die Hydroxyde der Basen, bezw. freies Ammoniak, während beim Kochen mit Kaliumsulfat Kaliumsaccharat gebildet werden soll (WACKENRODER, B. 18, R. 38; Z. 36, 819). Nach DSCHENFZIG lässt sich eine völlige Abscheidung des Baryums auch erreichen, wenn man die Suspension des Saccharates zunächst in der Kälte mit Kohlensäure behandelt, sodann 0,5 bis 3 Proc. des noch gelösten Barytes an Aetzkalk (als Pulver oder als Kalkmilch) zusetzt, hierauf Kohlensäure einleitet, bis aller Kalk als Bicarbonat gelöst ist, und schliesslich (ohne Kohlensäure zuzuführen) aufkocht; KRONBERG vermuthet (D. Z. 13, 1512), dass das Bicarbonat die letzten Reste des Saccharates nach der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11}.BaO + CaH_2(CO_3)_2 = BaCO_3 + CaCO_3 + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

zerlege, also Gelegenheit zur Wechselzersetzung biete.

Die Fällung des Baryumsaccharates, die sonst auch in verdünnten Lösungen erfolgt, wird nach TANRET (C. r. 117, 50) verhindert, wenn auf 3 Thle. Zucker 2 Thle. Synanthrin vorhanden sind.

Verdünnte wässerige Lösungen von Stärke, sowie alkoholhaltige von Dextrinen werden durch Baryumsaccharatlösung vollständig gefällt, doch zeigen die Baryumverbindungen der Stärke und des Dextrins keine constante Zusammensetzung (LINTNER, Z. ang. 1889, 232).

Ein Baryumsaccharat $2(C_{12}H_{22}O_{11}).BaO$ soll nach BRENDEKE (A. ph. II, 29, 73) ebenfalls existiren, ist aber nicht näher untersucht.

Strontium-Monosaccharat. Diese Verbindung, deren zufälliges Entstehen bei längerer Berührung von krystallisirtem Strontiumhydroxyd mit kalter Zuckerlösung zuerst von REICHARDT beobachtet, aber nicht richtig gedeutet wurde, erhält man nach SCHEIBLER (N. Z. 9, 83), wenn man eine Mischung concentrirter Zuckerlösung und siedend gesättigter Strontianhydratlösung unter öfterem Umrühren langsam erkalten lässt; die Abscheidung wird erleichtert und beschleunigt, wenn man der Mischung gleich anfangs etwas fertiges Monosaccharat zusetzt, wobei dann, binnen 24 Stunden, 70 bis 75 Proc. des gelösten Zuckers als Monosaccharat ausfallen. Einer späteren Angabe SCHEIBLER's gemäss (N. Z. 10, 143) verfährt man am besten so, dass man in eine 70 bis 75° heisse 20- bis 25 procentige Zuckerlösung auf jedes Molecül Zucker ein Molecül krystallisirtes Strontianhydrat $Sr(OH)_2$

$+ 8 H_2O$ einrührt, und die Flüssigkeit gegen Kohlensäure geschützt erkalten lässt, wodurch eine stark übersättigte Lösung des Monosaccharates entsteht; bleibt diese ruhig stehen, oder wirft man einige Krystalle Strontianhydrat ein, so scheidet sich aus ihr wieder krystallisirtes Strontianhydrat ab; rührt man sie aber zeitweilig um, und fügt etwas Monosaccharat zu, so krystallisirt Strontium-Monosaccharat aus, wobei nach PAETOW (N. Z. 21, 254) schwache Erwärmung stattfindet. Auf kaltem Wege, durch allmähliches Einrühren fein gepulverten Strontianhydrates in kalte Zuckerlösung, lässt sich ebenfalls Strontium-Monosaccharat gewinnen.

Das reine Saccharat krystallisirt nach SCHEIBLER (N. Z. 9, 83 und 16, 2) in weissen, blumenkohlartigen Warzen oder in Aggregaten mikroskopisch kleiner, kugelartig geordneter Nadeln der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} . SrO + 5 H_2O$, die leicht, besonders beim Umrühren und Schütteln, in ein feines weisses Pulver zerfallen; es bildet mit grösster Leichtigkeit stark übersättigte Lösungen, die sich, bei 55 bis 60° gesättigt, bis auf 17,5° abkühlen lassen, ohne irgend etwas auszuscheiden. SCHEIBLER (N. Z. 10, 229) stellte über den Gehalt und die specifischen Gewichte der wässerigen Lösungen folgende Tabelle auf:

| Temperatur in Graden C.: | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| g $C_{12}H_{22}O_{11}$.SrO im Liter: | 28,4 | 33,0 | 37,5 | 42,7 | 48,6 | 55,3 | 62,7 |
| g $C_{12}H_{22}O_{11}$ „ „ | 21,80 | 25,24 | 28,79 | 32,78 | 37,31 | 42,46 | 48,13 |
| g SrO „ „ | 6,60 | 7,66 | 8,71 | 9,92 | 11,29 | 12,84 | 14,57 |
| g $Sr(OH)_2 + 8 H_2O$ „ „ | 16,93 | 19,67 | 22,35 | 25,45 | 28,96 | 32,96 | 37,37 |
| Spec. Gew. bei 17,5°: | 1,01775 | 1,02063 | 1,02344 | 1,02669 | 1,03038 | 1,03456 | 1,03919 |
| Entspr. Grade Brix: | 4,51 | 5,23 | 5,93 | 6,73 | 7,64 | 8,65 | 9,77 |

| Temperatur in Graden C.: | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| g $C_{12}H_{22}O_{11}$.SrO im Liter: | 71,2 | 82,3 | 97,1 | 121,9 | 154,3 | 215,3 |
| g $C_{12}H_{22}O_{11}$ „ „ | 54,65 | 63,18 | 74,54 | 93,58 | 118,54 | 165,28 |
| g SrO „ „ | 16,55 | 19,12 | 22,56 | 28,32 | 35,85 | 50,02 |
| g $Sr(OH)_2 + 8 H_2O$ „ „ | 42,43 | 49,05 | 57,87 | 72,65 | 91,96 | 128,31 |
| Spec. Gew. bei 17,5°: | 1,04450 | 1,05144 | 1,06069 | 1,07619 | 1,09644 | 1,13456 |
| Entspr. Grade Brix: | 11,05 | 12,69 | 14,85 | 18,40 | 22,91 | 31,02 |

Anderthalb-basisches Strontiumsaccharat, $3(C_{12}H_{22}O_{11}) . 2 SrO$, bildet sich nach SCHEIBLER (N. Z. 9, 83) beim langsamen Abkühlen feuchten Strontium-Bisaccharates (s. unten) ohne Wasserzusatz, neben Strontianhydrat; der Vorgang ist jedoch von der Temperatur und der Concentration abhängig, und je höher diese gehalten werden, desto mehr Strontian geht in die Verbindung über. Das anderthalb-basische Saccharat ist in

Wasser leicht löslich, und beim längeren Stehen seiner concentrirten Lösung (von 25° BRIX) scheiden sich aus derselben die charakteristischen weissen, blumenkohlartigen Massen des Monosaccharates ab.

Strontium-Bisaccharat. Dieses Saccharat, dessen Entstehung schon DUBRUNFAUT und LEPLAY beobachtet hatten, stellt man nach SCHEIBLER (N. Z. 6, 49; Z. 31, 867) am besten dar, indem man in kochende, etwa 15procentige Zuckerlösung krystallisirtes Strontianhydrat einträgt; sobald auf 1 Mol. Zucker mehr als 2 Mol. Strontian in Lösung gegangen sind, beginnt die Abscheidung des Saccharates, und wenn man etwas mehr als 3 Mol. eingetragen hat, und etwa 8 bis 10 Minuten aufkocht, so wird diese eine beinahe quantitative. Das Bisaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}.2SrO$, bildet dichte, compact-krystallinische Massen, welche beim Kochen als schwerer Sand zu Boden sinken, und sich von der alkalischen Mutterlauge mit Leichtigkeit trennen lassen. Das Bisaccharat ist sehr schwer löslich in siedendem Wasser, — nach SIDERSKY (Bl. Ass. 3, 240) in 84 Thln., — leicht löslich in heissem und auch in kaltem Zuckerwasser (SCHEIBLER, N. Z. 10, 143), und unlöslich in Alkohol, sowie in allen stark alkalischen Flüssigkeiten, weshalb man auch bei seiner Darstellung das dritte Molecül Strontian durch andere Basen, z. B. Kali oder Natron ersetzen kann (STUCKENBERG, N. Z. 12, 155). Suspendirt man es in heissem Wasser und kühlt allmählich ab, oder lässt man es, mit kaltem Wasser etwa halb bedeckt, 30 bis 36 Stunden bei 6 bis 8° C. stehen, so zerfällt es langsam, etwa proportional der sinkenden Temperatur, und es bildet sich, neben freiem Strontiumhydroxyd, welches auskrystallisirt, eine mit Strontiumhydroxyd gesättigte Zuckerlösung; als Zwischenproduct dieser Reaction, die bei höherer Temperatur oder kürzerer Zeitdauer weniger vollständig verläuft, tritt das anderthalb-basische Saccharat auf (SCHEIBLER, N. Z. 6, 49 und 9, 83). Bei 2 bis 3 Atm. Druck soll das Bisaccharat durch Wasser angeblich nicht zersetzt werden (LEPLAY, Bl. Ass. 2, 246).

Strontium-Bisaccharat kann auch durch Kochen entsprechender Mischungen von Zuckerlösung, Chlorstrontium und Natron, oder von Natriumsaccharat und Chlorstrontium gewonnen werden (LEBAUDY, N. Z. 13, 39); es scheidet sich ferner beim Erwärmen einer warm gesättigten Lösung des Strontiummonosaccharates auf über 60° aus (SCHEIBLER, N. Z. 10, 229), und scheint sich als körnig-krystallinisches Pulver auch abzusetzen, wenn man eine Strontian-

hydrat-haltige Zuckerlösung mit Alkohol von 86 bis 90 Proc. überschichtet oder vermischt (STAMMER, Z. 12, 440). Nach STUTZER und SOSTMANN (Z. 34, 85) verbindet sich in alkoholischer Lösung Strontiumhydroxyd rascher und vollständiger mit Zucker als Aetzstrontian.

Durch Fällen des Bisaccharates unter Druck bei über 100° soll, proportional der Höhe der Temperatur, der Strontiangehalt der ausgeschiedenen Verbindung zunehmen, so dass sich deren Zusammensetzung jener eines Trisaccharates $C_{12}H_{22}O_{11}.3SrO$ nähert (SCHEIBLER, N. Z. 6, 49); rein dargestellt ist aber eine solche Verbindung nicht.

Die Strontiansalze sind völlig ungiftig und physiologisch ohne hervorstechende Bedeutung (LABORDE, Ö. 22, 634; WEISKE, L. J. 23, 119); dies geht auch daraus hervor, dass sie den Kalkgehalt der Pflanzenasche theilweise zu ersetzen vermögen, ohne den Pflanzen irgendwie zu schaden (HASSELHOFF, Centr. 94, 53; WEISKE, Biol. 31, 421).

Calcium-Monosaccharat. Auf Grund der schon von DANIELL und CRUIKSHANK („SCHERER's Allg. Journ. der Chemie" 1, 567 und 3, 289) gemachten Beobachtung, dass sich Zucker und Kalk zu wohl definirten Verbindungen zu vereinigen vermögen, versuchte es zuerst PÉLIGOT (C. r. 59, 980; Z. 10, 74), die hierbei entstehenden Körper in reinem Zustande abzuscheiden. Durch Fällen einer klaren, auf je 1 Mol. Zucker nicht ganz 1 Mol. Kalkhydrat enthaltenden Lösung mit Alkohol, gewann er das einbasische Calciumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO + 2H_2O$, oder, bei 100 bis 110° getrocknet, $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO$; PELOUZE vermochte dasselbe nicht, oder wenigstens nicht von constanter Zusammensetzung wiederzuerhalten, und stellte deshalb seine Existenz in Abrede. Nach BENEDIKT dagegen (B. 6, 143; Z. 23, 417) scheidet es sich mit Leichtigkeit ab, wenn man eine Lösung von Zucker und überschüssigem Kalkhydrat mit Chlormagnesium fällt, das Magnesiumhydroxyd abfiltrirt, und dann Alkohol zufügt; es soll aber die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}CaO_{11} + H_2O$, oder getrocknet $C_{12}H_{20}CaO_{11}$ besitzen.

Nach LIPPMANN (Z. 31, 590; 33, 880) übt die Form, in welcher der Kalk zugeführt wird, einen bemerkenswerthen Einfluss auf die Entstehung des Monosaccharates. Werden verdünnte Zuckerlösungen mit Kalkmilch versetzt, so tritt die Lösung des Kalkes und die mit ihr verbundene Bildung des Saccharates am raschesten bei möglichst niedrigen Temperaturen (0 bis 15° C.)

ein, weil bei diesen nach DUBRUNFAUT (C. r. 32, 498) und LAMY (S. ind. 11, 19) die Löslichkeit des Kalkes die grösste ist, sie zeigt sich aber, selbst bei fortgesetztem Rühren, erst nach 16 bis 18 Stunden vollständig beendet. Wendet man Aetzkalk in groben Stücken an, so löscht sich dieser unter starker Temperaturerhöhung, ohne die Saccharatbildung zu beeinflussen. Bringt man jedoch den Aetzkalk als feinstes, von gröberen Theilchen völlig freies Pulver mit einer Zuckerlösung mittlerer Concentration in Berührung, und sorgt durch fortwährendes Umrühren für die gleichmässige Vertheilung desselben, so geht der Kalk bei jeder Temperatur unterhalb 70° unmittelbar, und fast ohne fühlbare Wärmeentwickelung in Lösung, und bildet momentan das einbasische Saccharat; bei mittlerer Concentration erfolgt diese Reaction desto rascher und vollständiger, je tiefer die Temperatur, und je reiner, frischer und schärfer gebrannt der Aetzkalk ist, aber auch in stark verdünnten Lösungen wird der Kalk vollständig an den Zucker gebunden, ein Löschen findet trotz des grossen Ueberschusses an Wasser nicht statt, und die Flüssigkeit erwärmt sich nur um wenige (vier bis fünf) Grade. Bei Anwendung genau molecularer Mengen Zucker und Kalk entsteht ausschliesslich einbasisches Saccharat, welches mittelst starken Alkohols vollständig aus der Lösung ausgefällt werden kann, die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO + 2H_2O$ besitzt, und bei vorsichtigem Trocknen das Krystallwasser bei 100° verliert.

STROMEYER (A. ph. III, 25, 229; Z. 37, 953) konnte nach LIPPMANN's Angaben kein Calcium-Monosaccharat, und wie es scheint überhaupt kein einheitliches Saccharat erhalten, dagegen gelang dies, als gemäss PÉLIGOT's Vorschrift die Zuckermenge auf $1^1/_2$ Mol. erhöht, im Uebrigen aber nach LIPPMANN gearbeitet wurde; das mit Alkohol gefällte, und bei 100 bis 110° getrocknete Saccharat entsprach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO$, und eine besondere Versuchsreihe zeigte, dass BENEDIKT's Formel $C_{12}H_{20}CaO_{11}$ nicht zutreffend ist.

Das Calciumsaccharat bildet eine weisse, amorphe, in kaltem Wasser sehr lösliche, in starkem Alkohol unlösliche, in verdünntem Alkohol etwas lösliche Masse (DEGENER, Z. 32, 371), die sich bei 120° gelblich färbt, und bei 150° schon stark zersetzt; die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen, klärt sich wieder beim Erkalten, und zerfällt beim Kochen, gemäss der Gleichung

$$3C_{12}H_{22}O_{11}.CaO = C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO + 2C_{12}H_{22}O_{11},$$

in unlösliches Calcium-Trisaccharat (s. unten) und freien Zucker. Nach DUBRUNFAUT (1850) und HORSIN-DÉON (J. fabr. 13, 38) tritt aber dieser Vorgang nur ein, wenn die Zuckerkalklösung ziemlich verdünnt oder stark concentrirt ist, während bei mittlerer Dichte (18 bis 25° Brix) das Trisaccharat gelöst bleibt. Hat man das Monosaccharat in nicht mehr als 4 Gew.-Thln. Wasser gelöst, so entsteht beim Kochen eine feste Paste, und man kann das Gefäss umdrehen, ohne dass etwas ausfliesst; damit die Lösung bei 100° gerinne, müssen auf 28 Thle. Calciumoxyd kommen:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zucker: | 171 | 201,5 | 232 | 262,5 | 293 | 323,5 | 354 | 384,5 |
| Dichte: | 1,071 | 1,065 | 1,060 | 1,055 | 1,050 | 1,047 | 1,046 | 1,045 |

Nach KROUPA (Z. 31, 954) ist das Monosaccharat gegen Wasser nur schwierig, nach SCHOLVIEN (N. Z. 12, 231) gar nicht dialysirbar. Seine Bildungswärme, gemäss der Gleichung

$$\underset{\text{(gelöst)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{(fest)}}{Ca(OH_2)} = \underset{\text{(gelöst)}}{C_{12}H_{22}O_{11}.CaO} + H_2O$$

berechnet sich bei 7°C. zu + 7,2 Cal. (PETIT, C. r. 116, 823); fügt man seiner Lösung weitere Mengen gelösten Zuckers hinzu, so tritt Wärmeentwickelung ein, deren Maximum, das + 3,1 Cal. beträgt, einer Verbindung

$$C_{12}H_{22}O_{11}.CaO + 3\,C_{12}H_{22}O_{12} \quad \text{oder} \quad 4(C_{12}H_{22}O_{11}).CaO$$

entsprechen soll, die sich aber auf keine Weise aus der Lösung isoliren lässt, also rein hypothetisch bleibt.

Suspendirt man das Calcium-Monosaccharat in absolutem Alkohol, und leitet Salzsäuregas ein, so geht es zunächst ohne jede Inversion des Zuckers in Lösung, und sodann scheidet sich ein weisser, sehr hygroskopischer Niederschlag ab, der vermuthlich die Chlorcalcium-Verbindung eines Saccharose-Aethyläthers ist, und mit Silbersulfat zersetzt und mit Alkohol ausgezogen, einen süssen, nicht reducirenden Syrup ergiebt, dessen nähere Untersuchung aber noch aussteht (HERZFELD, Z. 36, 117).

Ueber die Constitution des Monosaccharates, sowie der Saccharate überhaupt, wird erst weiter unten im Zusammenhange berichtet werden.

Anderthalb-basisches Calciumsaccharat, $(C_{12}H_{22}O_{11})_2.3\,CaO$, erhielten DANIELL sowie BRENDEKE (a. a. O.) durch Lösen einer mit $^1/_2$ Thl. Wasser befeuchteten Mischung von 1 Thl. Zucker und 1 Thl. Aetzkalk in Wasser, und Fällen mit Alkohol,

SOUBEYRAN (A. 43, 229) durch Verdunsten einer wässerigen Lösung von 13 Thln. Zucker und 2 Thln. Aetzkalk in der Luftleere, PÉLIGOT (A. ch. III, 54, 384) durch Sättigen einer concentrirten Zuckerlösung mit Aetzkalk und Fällen mit Alkohol. und STROMEYER (a. a. O.) durch Vermischen oder Ueberschichten einer Lösung von 30 g Rohrzucker und 4,9 g Aetzkalk in 470 g Wasser mit Alkohol. Die Verbindung, deren Individualität übrigens keineswegs sicher feststeht, bildet anfangs eine durchsichtige Gallerte, die bald zu einer hornartigen Masse eintrocknet, und beim Zerreiben ein weisses, in Wasser vollkommen lösliches Pulver giebt, das sich bei 100 bis 110° ohne merklichen Gewichtsverlust gelblich färbt.

Calcium-Bisaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$, entsteht nach BOIVIN und LOISEAU (C. r. 59, 1073) beim Fällen einer wässerigen Lösung von 12 Thln. Kalk und 1 Thl. Zucker mit Alkohol. beim Erwärmen einer mit 65 procentigem Alkohol versetzten Lösung von 1 Thl. Zucker und 2 Thln. Kalk auf 60°, beim Kochen einer wässerigen Lösung von je 1 Thl. Calcium-Monosaccharat und Trisaccharat, sowie endlich beim starken Abkühlen einer filtrirten Lösung von viel überschüssigem Kalkhydrat und Zuckerwasser.

Rührt man in eine Lösung von Zucker oder einbasischem Zuckerkalk, unter den bei der Darstellung des Monosaccharates erwähnten Umständen, 1 bezw. 2 Mol. feinsten, frisch gebrannten, hydratfreien Aetzkalkstaubes möglichst rasch und gleichmässig ein, so wird nach LIPPMANN (Z. 33, 883) auch diese Menge, unter geringer Temperaturerhöhung (6 bis 8°), vollständig an den Zucker gebunden, und es entsteht zweibasisches Saccharat; ist die Kalkmenge zur Bildung desselben nicht hinreichend, so wird daneben auch einbasisches gebildet, ist sie mehr als genügend. so entsteht gleichzeitig Kalkhydrat. Das Bisaccharat kann aus der Lösung leicht isolirt werden, am besten indem man sie rasch mit Eis abkühlt, wobei man schöne weisse Krystalle der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$ erhält, die wasserfrei sind, sich in 32,6 bis 33 Thln. kaltem Wasser und sehr leicht in Zuckerwasser lösen. und beim Kochen der wässerigen Lösung in Trisaccharat und freien Zucker zerfallen; bei höherer Temperatur krystallisirt das Bisaccharat nur schwierig, und wie es scheint mit 2 oder 3 Mol. Krystallwasser.

Die Bildungswärme des Bisaccharates (gelöst) aus 1 Mol. Zucker (gelöst) und 2 Mol. Kalkhydrat (fest), ist nach PETIT (C. r. 116, 823) + 11,7 Cal., diejenige aus 1 Mol. Monosaccharat

(gelöst) und 1 Mol. Kalkhydrat (fest) + 4,5 Cal., so dass also die Bildung des Monosaccharates selbst + 7,2 Cal. entwickeln muss, was mit der directen Beobachtung genau übereinstimmt. Die Lösungswärme des Bisaccharates fand PETIT zu + 2,7 Cal.

Calcium-Trisaccharat. Das dreibasische Saccharat erhält man, wie bereits erwähnt, beim Kochen von Lösungen des einbasischen und zweibasischen Saccharates; es wird ferner, als starrer körniger Brei, beim Eintragen von 3 Mol. gepulvertem Kalk in eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Zucker gebildet, wobei Erwärmung um etwa 15° stattfindet (SEYFFART, N. Z. 3, 178), und der Zucker, nach etwa 16 Stunden, fast vollständig abgeschieden ist. Ob auch jene Zuckerkalkverbindungen, welche durch Vermischen concentrirter Zuckerlösung mit Aetzkalk oder Kalkhydrat, im Verhältnisse von 3 Mol. Kalk auf 1 Mol. Zucker, erzeugt werden, wirklich aus dreibasischen Saccharaten bestehen, lässt sich bisher nicht mit Sicherheit entscheiden.

Das, aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene dreibasische Saccharat, hat, über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} . 3CaO + 4H_2O$; beim Trocknen in der Luftleere wird noch 1 Mol. Wasser, welches daher wohl als Krystallwasser zu betrachten ist, abgegeben. Dem aus wässeriger Lösung gewonnenen Saccharate kommt nach RAMSAY (Bl. ph. 1, 510), SOUBEYRAN (J. ph. 1, 469), WACHTEL (Ö. 7, 704; 8, 860), und LIPPMANN (Ö. 9, 35) gleichfalls die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} . 3CaO + 3H_2O$ zu. Dasselbe ist leicht löslich in Zuckerwasser, dagegen nur in 100 Thln. kaltem und in 200 Thln. siedendem Wasser; die Löslichkeit in Alkohol ist sehr gering, und nimmt mit steigender Concentration und fallender Temperatur ab; in reinem Glycerin ist das dreibasische Saccharat unlöslich (BÖGEL, Ö. 9, 43). Das reine Saccharat bildet weisse, compacte Flocken, die sich desto fester und krystallinischer abscheiden, je höher die Temperatur bei der Fällung gehalten wird, und die sich in feuchtem Zustande zu consistenten, für Flüssigkeiten aller Art undurchlässigen Massen zusammenlegen, welche beim Uebergiessen mit Wasser oder verdünntem Alkohol theilweise in Kalkhydrat und einbasisches Saccharat zerfallen, und dabei weich und schmierig werden. Trocknet man dieselben jedoch vollkommen aus, so erhält man harte, brüchige Stücke, welche vollkommen luftbeständig sind, und von verdünntem Alkohol auch bei tagelang andauernder Berührung nicht verändert werden (SCHEIBLER, Z. 22, 253).

Fällt man das Saccharat aus wässerigen Lösungen, die gleichzeitig freie Alkalien enthalten, so scheinen Verbindungen zu entstehen, in denen ein Theil des Kalkes durch Kali oder Natron substituirt ist, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO.K_2O$; ähnliche Substanzen bilden sich vielleicht auch beim Dialysiren des Trisaccharates in Alkali-haltiges Wasser, sowie in Gegenwart organischer Alkalisalze. In alkoholischer Lösung wirken aber selbst grosse Mengen buttersaurer, oxalsaurer, und citronensaurer Alkalien nicht, oder kaum zersetzend auf das Trisaccharat (DEGENER, Z. 35, 492; 32, 351); freie Alkalien, nicht aber Ammoniak, erhöhen die an sich nur sehr geringe Löslichkeit desselben in verdünntem Alkohol bedeutend (auf das Zwei- bis Dreifache), besonders bei nicht zu tiefer Temperatur (SEYFFART, Z. 38, 356; SOSTMANN, Z. 31, 334).

Aus wässerigen Lösungen fällt reines Trisaccharat nur dann aus, wenn sie völlig mit Kalk gesättigt sind; anderenfalls beeinträchtigt der vorhandene Zuckerüberschuss die Ausfällung des Zuckers selbst in hohem Maasse, befördert aber jene des Kalkes, d. h. man erhält sehr kalkreiche Niederschläge, die nur einen geringen Bruchtheil des gelösten Zuckers enthalten (DUBRUNFAUT). In ähnlicher Weise wirken nach DEGENER (Z. 32, 634) unter gewissen Umständen die Chloride der Alkalien und Erdalkalien: in geringer Menge zugesetzt, fördern diese die Fällungen des Saccharates aus kalkgesättigten Lösungen, und zwar am meisten das Chlornatrium, schwächer das Chlorcalcium, Chlorkalium und Chlorbaryum; wendet man aber grössere Mengen an, so hindern dieselben die Fällung in hohem Grade, und zwar am stärksten das Chlorcalcium und Chlorstrontium, weniger das Chlornatrium, Chlorkalium, und Chlorbaryum. Diese Wirkung tritt namentlich auffällig hervor, wenn die Zuckerlösungen nicht mit Kalk gesättigt sind, und man erhält dann Niederschläge, deren Zusammensetzung durch die Stufen $C_{12}H_{22}O_{11}.4CaO$, $C_{12}H_{22}O_{11}.5CaO$, und $C_{12}H_{22}O_{11}.9CaO$, in CaO übergeht, d. h. es fällt schliesslich nur reiner Kalk aus; dass alle diese Stufen, deren zum Theil schon DUBRUNFAUT Erwähnung thut, chemischen Individuen entsprechen, ist nicht festgestellt und auch nicht wahrscheinlich; ebenso bleibt die Richtigkeit der Erklärung fraglich, dass die Wirkung der Chloride auf der Bildung von Doppelsalzen mit niedrigbasischen löslichen Saccharaten beruhe.

Vollständig trockenes Trisaccharat hält sich nach DUBRUNFAUT viele Jahre lang völlig unverändert, wenn man den Zutritt

von Kohlensäure und Feuchtigkeit hindert; anderenfalls tritt allmähliche Zersetzung ein, bei welcher der Zuckergehalt stetig sinkt, und gleichzeitig die Menge des durch Kohlensäure fällbaren Kalkes entsprechend abnimmt (BODENBENDER, Z. 14, 857; STAMMER, Z. 30, 769; LIPPMANN, Z. 31, 592; BEHAGHEL, Z. 31, 797). Als Endproducte der Zersetzung fand BRACONNOT (A. ch. II, 68, 377) Kohlensäure, Essigsäure, Aepfelsäure (?), und Oxalsäure, MAUMENÉ Kohlensäure, Oxalsäure, Glykonsäure, und Hexepinsäure, und LIPPMANN (Z. 31, 592) Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, und Oxalsäure; von den Zwischenproducten ist bisher nur die Acetondicarbonsäure $CH_2(COOH).CO.CH_2(COOH)$ durch LIPPMANN (B. 26, 3057) isolirt worden. In Gegenwart überschüssigen Kalkes ist das Trisaccharat, sowohl in fester Form, als auch in Wasser suspendirt, viel haltbarer (WEISBERG, Bl. Ass. 10, 432).

Bereits LEPLAY (D. 186, 411) hatte die Bemerkung gemacht, dass die Einführung neuer Kalkmengen, besonders in statu nascendi (z. B. durch Umsetzung von Chlorcalcium und Natron), die vollständige Fällung des Zuckers aus einer bereits in der Kälte mit Kalk gesättigten Lösung ermöglicht, und zwar in Gestalt eines in kaltem Wasser fast unlöslichen Saccharates; auch fand ROUSSEAU (J. fabr. 11, 45), dass beim Einrühren staubförmigen Kalkhydrates in kalte Zuckerlösung der Zucker als krystallinisches, körniges, in kaltem Wasser unlösliches Saccharat abgeschieden wird. Diese Angaben blieben jedoch unbeachtet, bis LIPPMANN (Z. 31, 590) wahrnahm, dass sich aus einer kalten, mit Kalkhydrat gesättigten Monosaccharatlösung, bei andauernder Berührung mit überschüssigem Kalkhydrate, höherbasische Saccharate von bedeutendem Zuckergehalte aussondern. Versuche, eine vollständige Fällung des in wässeriger Lösung enthaltenen Zuckers durch unmittelbares Einrühren von 3 Mol. staubförmigen Aetzkalkes zu bewirken, waren nicht gelungen, vielmehr bildeten sich, unter theilweiser Hydratisirung und erheblicher Temperatursteigerung, amorphe zähe Massen, sowie Lösungen, die Zucker und Kalk in sehr wechselnden Mengen enthielten; rührt man aber allmählich in eine bereits in der Kälte mit Kalk gesättigte Zuckerlösung von mittlerer Concentration (6 bis 12 Proc.) und Temperatur (unter 35°) neuerdings feinstes, frisches, scharf gebranntes, hydratfreies Aetzkalkpulver ein, und verhindert durch passende Abkühlung ein Ansteigen der Temperatur, so wird der Zucker fast quantitativ als unlösliches Saccharat ausgeschieden. Unter günstigen chemischen und mechanischen Bedingungen lässt sich diese vollständige

und ohne jede fühlbare Erwärmung stattfindende Ausscheidung mittelst einer Kalkmenge bewerkstelligen, die das Verhältniss $3\,CaO : C_{12}H_{22}O_{11}$ kaum überschreitet; die Analyse beweist in der That, dass das Saccharat aus dreibasischem Zuckerkalke, $C_{12}H_{22}O_{11} . 3\,CaO + 3\,H_2O$, besteht. Es ist von körniger, krystallinischer Beschaffenheit, lässt sich leicht auslaugen und auswaschen, löst sich in 200 Thln. kaltem Wasser und leicht in Zuckerwasser, und wird durch dieses allmählich in Calcium-Monosaccharat und Kalkhydrat zerlegt; bei höherer Temperatur erfolgt ebenfalls Zersetzung, und zwar werden sehr verdünnte Lösungen bei mittleren Wärmegraden langsamer, und erst bei höheren ebenso vollständig zersetzt, wie concentrirte. Enthält das gefällte feste Saccharat Spuren von Aetzkalk mechanisch eingeschlossen, so können auch diese genügen, um den Zerfall einzuleiten, vermuthlich indem sie durch Hydratisirung eine locale Steigerung der Temperatur bewirken (LIPPMANN, Z. 33, 655; 33, 880).

Zur Gewinnung der kalkgesättigten Lösung lässt sich statt Kalk auch ein kalkreiches Saccharat anwenden, da es nur auf die Löslichkeit der Kalkverbindung ankommt (LIPPMANN, Z. 34. 758); daher kann man auch concentrirte 50- bis 60procentige Zuckerlösung zunächst mit Kalk vermischen, das Gemenge mit Wasser verdünnen, und erst dann zur Fällung mit Kalkmehl schreiten (WOLFF, N. Z. 16, 6). Die Ausscheidung des Saccharates gelingt auch, LEPLAY's oben angeführter Beobachtung gemäss, wenn man den Kalk in statu nascendi reagiren lässt, indem man Chlorcalcium und Natronlauge, oder sog. Calciumoxychlorid, das durch Wasser in Chlorcalcium und Kalkhydrat zerlegt wird, in die kalkgesättigte Lösung einführt (BÖGEL, N. Z. 22, 116); durch Behandeln letzterer mit starker Kali- oder Natronlauge, durch Zusatz concentrirter Ammoniakflüssigkeit, oder durch Einleiten gasförmigen Ammoniaks unter andauerndem Umrühren, wird ebenfalls eine starke (aber nicht quantitative) Fällung von Trisaccharat hervorgerufen (STERNBERG, N. Z. 16, 246; S. ind. 27, 488), namentlich bei guter Kühlung. Diese kann nach BARWIG (N. Z. 28, 189) vortheilhafterweise durch directes Einleiten kalter Luft in die Zuckerkalk-haltige Flüssigkeit bewirkt werden. Endlich wird, nach BÖGEL (N. Z. 28, 247), Trisaccharat auch dadurch ausgeschieden, dass man in eine kalte, kalkgesättigte Zuckerlösung die Oxyde oder Hydroxyde des Baryums oder Strontiums einrührt; diese sollen lösliche Saccharate bilden, während der von ihnen aus der Verbindung mit einem Theile

des Zuckers verdrängte Kalk, in statu nascendi mit dem Reste des Zuckers zu Trisaccharat zusammentritt.

Die Ausscheidung des Zuckers als Trisaccharat (mittelst Aetzkalkmehl) wird durch die Gegenwart von Salzen, deren Säuren unlösliche Kalkverbindungen geben, zumeist merklich erschwert und verlangsamt; andere Salze verhalten sich in der Regel indifferent, einige erweisen sich in kleinen Mengen sogar als fördernd (KOYDL, Ö. 22, 682).

Calcium-Tetrasaccharat. STUTZER und SOSTMANN (Z. 34, 85) erhielten diese Verbindung, indem sie bei höchstens 20°, und unter guter, jede Temperatursteigerung ausschliessender Kühlung, eine alkoholische Zuckerlösung in alkoholische Kalkmilch einrührten, und das 68 bis 72 Proc. Alkohol enthaltende Gemisch vier bis sieben Stunden stehen liessen; sie geben an, dass sich in alkoholischer Lösung der Kalk in Hydratform leichter und rascher mit dem Zucker verbinde, als in ätzendem Zustande.

Nach WOLTERS (N. Z. 10, 287 und 298) lässt sich vierbasischer Zuckerkalk auch ohne Hülfe von Alkohol erhalten: man verreibt unter guter Abkühlung 3 bis 3,5 Thle. bei Gelbgluth gebrannten und sofort gröblich zerkleinerten Aetzkalk mit der acht- bis zehnprocentigen Lösung von 1 Thl. Zucker, übergiesst mit der hierbei entstehenden Lösung noch 1 Thl. ebensolchen Aetzkalk, reibt das Ganze sofort fein, und lässt es einige Zeit stehen, worauf sich das Tetrasaccharat als weisse, in Wasser unlösliche, aber bei längerer Berührung mit Wasser, namentlich mit warmem, leicht zersetzliche Verbindung abscheidet. DEGENER (Z. 34, 283) vermochte dieses Saccharat nicht zu erhalten, und die Angaben von WOLTERS erscheinen überhaupt als höchst fragwürdiger Natur.

Calcium-Hexasaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}.6CaO$, gewann HORSIN-DÉON (Bl. II, 17, 155), soweit aus seiner wenig klaren Beschreibung zu ersehen ist, indem er eine Mischung von Trisaccharat und Aetzkalk mit Alkohol kochte, oder einen grossen Ueberschuss von Zuckerlösung in Kalkhydrat eintrug; die Verbindung enthält kein Krystallwasser und geht in Berührung mit freiem Zucker wieder in Trisaccharat über.

Calcium-Octosaccharat erwähnt WOLTERS (a. a. O.) ohne nähere Beschreibung; vermuthlich existirt diese Verbindung ebenso wenig wie sein Tetrasaccharat.

Aus sämmtlichen Zuckerkalkverbindungen wird durch Zusatz von Säuren der Zucker wieder in Freiheit gesetzt und der Kalk

völlig abgeschieden; zuweilen werden hierbei die betreffenden Kalksalze in sehr schönen Krystallen erhalten, z. B. wenn man eine concentrirte Zuckerkalklösung mit verdünnter Oxalsäure überschichtet (MONIER, C. r. 63, 1013; 78, 300). Wie die Säuren wirken auch andere Körper, die den Kalk in unlöslicher Form niederzuschlagen vermögen, z. B. die Sulfate des Aluminiums, Eisens, und Zinks (DREVERMANN, N. Z. 1, 58), das Ammoniumcarbonat (DUX, Ö. 8, 218), Ammoniumnitrat (OST, N. Z. 9, 41) und Ammoniumchlorid (RYTEL, Chz. 12, R. 82), das Magnesiumcarbonat (WACHTEL, Ö. 10, 220), das Thonerdehydrat, u. s. f.

Leitet man in eine wässerige Lösung oder Suspension von Zuckerkalk Kohlensäure ein, so wird diese anfangs rasch absorbirt, und zwar quantitativ (BONER, Ö. 17, 627), sodann aber entsteht, unter merklicher Verdickung und Wärmeentwickelung, ein schwerer weisser Brei, der sich aber bei weiter fortgesetztem Einleiten von Kohlensäure, und bei kräftigem Umrühren, langsam wieder verflüssigt, worauf dann erst die Fällung des Kalkes beginnt (DUBRUNFAUT; HOCHSTETTER, J. pr. I, 29, 21; KUHLMANN, J. pr. I, 15, 114). Bei Anwendung einer gut gekühlten Calciummonosaccharat-Lösung kann man, nach DUBRUNFAUT, bis zur Hälfte des vorhandenen Kalkes in lösliches Carbonat umwandeln, und erst hierauf wird plötzlich das Carbonat als dicke gelatinöse amorphe Masse abgeschieden, die bei 12- bis 15stündigem ruhigem Stehen langsam, bei starkem Umrühren oder Aufkochen aber sehr rasch krystallinisch und filtrirbar wird. Den oben erwähnten schweren weissen Brei hielten BARRESWILL und DUBRUNFAUT (A. 80, 344) für ein Doppelsalz von Zuckerkalk und kohlensaurem Kalk; dagegen erklären ihn BOIVIN und LOISEAU (C. r. 60, 164) für ein Zuckerkalkcarbonat, als dessen Formel sie $C_{12}H_{22}O_{11}.6CaO.3CO_2 + 2H_2O$ angeben, während MAUMENÉ ihm die Zusammensetzung $3C_{12}H_{22}O_{11}.6CaO.2CO_2$, und HORSIN-DÉON die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.4CaO.3CO_2 + 2H_2O$ zuschreibt. BONDONNEAU (J. fabr. 16, 44) bestritt die Existenz einer solchen Verbindung, und meinte, dass der Brei nur infolge der, durch den ausgeschiedenen Zucker vermehrten Dichtigkeit der Lösung entstehe, weshalb auch Zusätze von Gummi, Dextrin, oder Glycerin, dieselbe Wirkung hervorbrächten; nach FELTZ (J. fabr. 12, 44) enthalten die, durch Kohlensäure, Weinsäure, Citronensäure, und andere Säuren bewirkten Niederschläge, obgleich sie beständiger Natur sind, doch neben den betreffenden Kalksalzen freien Aetzkalk und freien Zucker in völlig unregelmässigen, wechselnden

Mengen, so dass man ihnen keine bestimmten Formeln zuschreiben darf. HORSIN-DÉON hält indessen an seiner Auffassung fest, und hat dieselbe angeblich durch die Darstellung von Zuckerkalksulfat und Zuckerkalkphosphat erhärten können, welche seinem Zuckerkalkcarbonate analog zusammengesetzt sind (Bl. Ass. 8, 654; und 11, 676). Desgleichen steht nach BOIVIN und LOISEAU (C. r. 97, 1139; S. ind. 23, 349 und 470), trotz obiger Einwendungen, die Existenz eines Zuckerkalkcarbonates unzweifelhaft fest: Leitet man in eine klare, bei 20 bis 25° mit Kalkhydrat gesättigte, zehnprocentige Zuckerlösung unter Umrühren Kohlensäure ein, so wird diese absorbirt bis etwa $^3/_5$ des Kalkes gesättigt sind, und man hat dann eine mit Calciumcarbonat gesättigte Zuckerkalklösung, die weder beim Kochen dreibasisches, noch beim Abkühlen zweibasisches Saccharat ausscheidet; bei weiterem Einleiten von Kohlensäure nimmt die Flüssigkeit andere Eigenschaften an, sie bleibt nämlich beim Abkühlen unverändert, giebt aber beim Kochen eine aus Zucker, Kalk, und Calciumcarbonat bestehende Fällung, die sich beim Erkalten wieder löst; bei noch weiterem Einleiten von Kohlensäure endlich, entsteht erst eine Trübung, und sodann ein gelatinöser, ähnlich wie der obige zusammengesetzter Niederschlag, der in reiner Zuckerkalklösung löslich ist. Arbeitet man genau bei 40° unter passender Kühlung, und wäscht den Niederschlag nicht mit Wasser aus (welches ihn zersetzt), sondern mit Kalkwasser, so erhält man ein Zuckerkalkcarbonat $C_{12}H_{22}O_{11} . 3\,CaCO_3 . 2\,Ca(OH)_2$; bei höherer Temperatur entstehen an Zucker, bei niedrigerer an Kalk reichere Verbindungen, und bei 18° verbleibt nur ein Gemenge von Kalkhydrat und Calciumcarbonat; diese sämmtlichen Verbindungen werden durch Alkohol gefällt, lösen sich aber beim Verdunsten desselben wieder klar auf, müssen also das Calciumcarbonat in organischer Bindung, oder als Doppelsalz enthalten. Ein anderes (?) Zuckerkalkcarbonat, $C_{12}H_{22}O_{11} . CaCO_3 + 2\,[CaCO_3 . Ca(OH)_2]$, soll entstehen, wenn bei 30 bis 40° Kohlensäure in eine Zuckerkalklösung eingeleitet wird, die überschüssigen suspendirten Kalk enthält; es geht hierbei zunächst noch Kalk in Lösung, bis etwa 45 g desselben auf je 100 g Zucker kommen, und die Flüssigkeit, die sich beim Kochen nicht trübt, giebt dann mit mehr Kohlensäure das Zuckerkalkcarbonat; ein Zusatz von Alkohol, oder Verdünnung mit drei bis vier Vol. Wasser bewirkt ebenfalls dessen Abscheidung, verändert aber seine Zusammensetzung.

Versetzt man Lösungen von Zuckerkalk mit Alkohol, so wird, je nach der Concentration und nach dem Verhältnisse des Zuckers zum Kalke, ein gewisser Theil des letzteren ausgefällt; aus Lösungen, die 11 bis 32 Proc. Zucker und 0,8 bis 1 Proc. Kalk enthalten, fallen, auf Zusatz von 3 bis 4 Vol. Alkohol von 90 Proc., ziemlich regelmässig 0,73 bis 0,79 Proc. Kalk aus; bei anderen Mengenverhältnissen sind aber 15 bis 20 Vol. Alkohol nöthig, während Lösungen, die zugleich etwas Aetzkali enthalten (0,15 Proc. $K_2O$), mit 3 Vol. stets eine starke, und mit 9 Vol. eine fast vollständige Fällung geben (PÖLEKE und SOSTMANN, Ö. 7, 336).

Eine Lösung von Zuckerkalk löst zahlreiche Substanzen, die von Wasser und Zuckerwasser nur wenig, oder gar nicht aufgenommen werden, z. B. kohlensauren, phosphorsauren, und oxalsauren Kalk (BOBIERRE, A. 80, 344). Besonders aber werden Metalloxyde gelöst (HUNTON, J. pr. I, 11, 413), und zwar nach BODENBENDER (Z. 14, 851) in folgender Reihe mit steigender Leichtigkeit: Cadmiumoxyd, Nickeloxydul, Manganoxyd, Chromoxyd, Kobaltoxydul, Bleioxyd, Kupferoxyd und Eisenoxyd. Beim Eindampfen erhält man meist amorphe, in Wasser leicht lösliche Massen; nur einige wenige, z. B.:

$$C_{12}H_{22}O_{11}.2\,CaO.FeO + 3\,H_2O,\ C_{12}H_{22}O_{11}.2\,CaO.2\,CuO + 3\,H_2O,\ C_{12}H_{22}O_{11}.2\,CaO.PbO + 3\,H_2O,$$

zeigen constante Zusammensetzung. In wässeriger Lösung, besonders in verdünnter, sowie auf Zusatz von Alkohol, scheiden dieselben sämmtlich den Zuckerkalk und die Metalloxyde wieder ab.

Magnesium-Saccharat. Die Existenz eines Magnesium-Saccharates ist strittig. Nach MAUMENÉ erhält man ein solches, wenn man 171 g Zucker in 200 g Wasser löst, 1 Mol. frisch gefälltes Magnesiahydrat zusetzt, 36 Stunden stehen lässt, hierauf abfiltrirt, und den Rückstand mit einem Liter Wasser auswäscht; nach DUBREUL (J. fabr. 13, 27) bildet sich das Saccharat beim Fällen einer Zuckerlösung mit Schwefelmagnesium oder neutraler, phosphorsaurer Magnesia; dasselbe soll in Wasser unlöslich, und durch Kohlensäure zersetzbar sein. BENEDIKT (B. 6, 413), sowie BERNARD und EHRMANN (B. 10, 93) gelang es nicht, eine derartige Verbindung darzustellen, und Letztere fanden die Magnesia in Zuckerwasser so schwer löslich, dass sie die Benutzung dieses Verhaltens zur analytischen Trennung derselben vom Kalk vorschlugen; es ist dies aber unthunlich, da Magnesia

zwar nur wenig von Zuckerwasser, aber ganz erheblich von Zuckerkalklösungen aufgenommen wird (BODENBENDER, Z. 14, 851; PELLET, J. fabr. 18, 2). Die von SACHS (S. B. 17, 526 und 18, 206; Bl. Ass. 7, 154) aufgestellte Behauptung, dass ein Magnesiumsaccharat im Scheideschlamme der Rübenzuckerfabriken enthalten sei, hat WEISBERG (Bl. Ass. 9, 784; 10, 231) als irrthümlich erwiesen.

Calcium-Magnesium-Saccharat. Dieses Saccharat soll nach HARPERATH (Chz. 8, 1229) entstehen, wenn man in eine bis 40° warme 8- bis 14procentige Zuckerlösung auf je 100 Thle. Zucker 60 bis 100 Thle. scharf gebrannten Dolomit (etwa 25 Proc. MgO enthaltend) in Gestalt feinsten Pulvers, unter stetem Umschwenken einrührt, — wobei keine Temperaturerhöhung stattfindet, weil die bei der Bindung des Kalkes frei werdende Wärme zur Hydratisirung der Magnesia dient —, und nach fünf bis zehn Minuten langem ruhigem Stehen, nochmals mit 30 bis 50 Thln. des nämlichen Pulvers vermischt. Der Zucker fällt quantitativ als Kalkmagnesiasaccharat aus, das in kaltem und heissem Wasser unlöslich, und selbst bei tagelanger Berührung mit Wasser nicht zersetzbar ist; frisch dargestellt, zerfällt es mit heisser verdünnter Zuckerlösung, ist es aber einige Tage alt, so wird es nur mehr durch Kohlensäure zerlegt, während selbst siedende concentrirte Zuckerlösung nicht mehr einwirkt. Die Formel der Verbindung ist unsicher, da diese stets mit überschüssigem Kalk und mit Magnesia vermengt ausgeschieden wird.

Andere Forscher, z. B. WEISBERG (Bl. Ass. 10, 231; Z. 42, 937), haben ein solches Saccharat nicht erhalten können.

Eisen-Saccharate. Eisen löst sich bei Luftzutritt allmählich in Zuckerwasser auf, und beim Eindampfen entsteht, als amorphe Masse, die Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}.FeO$; sie ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, giebt mit Schwefelwasserstoff Schwefeleisen und eine schwache Säure (nach MAUMENÉ Hexepinsäure), und geht bei der Dialyse, unter Abgabe eines Theiles ihres Zuckers, in eine unlösliche basische Verbindung über (GLADSTONE, J. ph. II, 27, 376; GRAHAM, A. 121, 52; GRIMAUX, C. r. 98, 1485).

Das officinelle Eisensaccharat (ferr. oxyd. sacch. sol.), dessen Eisengehalt übrigens vom Organismus nicht oder kaum resorbirt wird (SAMOJLOFF, Centr. 94, 513), ist nach HAGER, sowie nach GRIMAUX, eine alkalihaltige Verbindung der Formel $6(C_{12}H_{22}O_{11}.Na_2O) + 9Fe_2O_3$. Man bereitet es, indem man 30 Thle. offici-

nelle Eisenchloridlösung mit 150 Thln. Wasser verdünnt, hierzu eine klare Lösung von 26 g Soda in 150 Thln. Wasser allmählich und unter Umrühren so zusetzt, dass vor jeder neuen Zugabe die Auflösung des entstehenden Niederschlages abgewartet wird, und den letzten Niederschlag durch Decantiren mit Wasser so lange auswäscht, bis der Ablauf sich mit 5 Thln. Wasser und etwas Silbernitrat versetzt nur mehr schwach trübt; hierauf drückt man den Niederschlag in einem Tuche schwach aus, mischt ihn in einer Schale mit 50 Thln. Zuckerpulver und 5 Thln. officineller Natronlauge, digerirt im Dampfbade bis zur völligen Klärung, verdunstet unter Umrühren zur Trockne, zerreibt zu Pulver, und ergänzt durch Zuckerzusatz auf 100 Thle. (Chz. 13, R. 59). Nach TRAUB (Chz. 11, 1226; Centr. 87, 1402) ist das mit Soda, nicht aber das mit Ammoniak gefällte Eisenhydroxyd zwar völlig löslich, aber nur wenn man dem Zucker eine entsprechende Menge Alkali zusetzt, die aber SCHMIDT (A. ph. III, 26, 137) auf bloss 1 Proc. des Eisenhydroxydes beziffert. Die so dargestellten zuckerreichen Eisensaccharate lösen sich vollständig in Wasser, während die zuckerärmeren in Wasser und auch in verdünnter Salzsäure unlöslich sind; die letzteren zeigen keine constante Zusammensetzung, sondern enthalten auf 1 Thl. Zucker 16, 19, ja selbst 30 Thle. $Fe_2(OH)_6$, oder auch niedrigere Hydroxyde des Eisens, deren es nach BEMMELEN (B. 21, R. 827) eine grosse Anzahl giebt. Vorschriften zur Darstellung des Eisensaccharates, welche der oben angeführten analog sind, gaben auch GÜNTHER (Chz. 12, R. 11), GEBHARD (Chz. 18, R. 230), sowie DIETERICH und BARTHEL (Chz. 12, R. 9; Centr. 88, 294): erwärmt man 86 Thle. Eisenchloridlösung mit 150 Thln. Zuckersyrup am Dampfbade, rührt allmählich 7,5 Thle. Natronlauge ein, bringt zur Trockne, zerreibt zu Pulver, und ergänzt mit Zucker auf 100 Thle., so erhält man ein hellbraunes, geruch- und geschmackloses, in $^1/_2$ Thl. Wasser klar lösliches Saccharat mit 3 Proc. Eisengehalt; ebenso lässt sich durch Behandeln von 29 Thln. Eisenchloridlösung mit 100 Thln. Zuckersyrup und 2,5 Thln. Natronlauge, und Eindampfen auf 100 Thle., ein klarer Syrup von den nämlichen Eigenschaften darstellen.

Während es nach DIETERICH (Chz. 13, 1283; Centr. 89 b., 673) zwar Alkali-arme, übrigens wenig lösliche und unbeständige Eisensaccharate geben sollte, aber keine löslichen Alkali-freien, gelang es ATHENSTÄDT (Chz. 14, 840) dennoch solche zu erhalten, indem er Eisenhydroxyd, das aus verdünnter Lösung mit ver-

dünntem Alkali oder Ammoniak bei 10 bis 15° frisch gefällt war, mit Wasser von 10 bis 15° völlig auswusch, sofort mit Zuckersyrup mischte, und diesen bis zur vollständigen Lösung des Hydroxydes einkochte. Eine ähnliche Vorschrift, welche gleichfalls auf der Löslichkeit der frisch gefällten höheren Hydroxyde des Eisens beruht, gab KEUTMANN (Chz. 17, R. 229). Nach EVERS (B. 27, 474) giesst man eine Lösung von 120 g Zucker in 2 kg Wasser, nebst 1 kg Eisenchloridlösung vom spec. Gew. 1,280, auf einmal, unter gutem Umrühren, in einen kleinen Ueberschuss gekühlter 7,5 procentiger Natronlauge, verdünnt sofort mit Wasser, wäscht den Niederschlag in einer Filterpresse mit Wasser, das 0,1 Proc. Zucker enthält, völlig Alkali-frei aus, und trocknet ihn vorsichtig; er bildet dann ein rothbraunes krystallinisches Pulver, und löst sich bei längerem Erwärmen mit mässig concentrirter Zuckerlösung fast vollkommen auf. Beim Concentriren dieser Lösung hinterbleibt eine braune, amorphe, hygroskopische, Alkali-freie Masse, die sich in Zuckerwasser, sowie beim Verreiben mit Alkohol von 90 Proc. leicht und völlig löst, und mit Natriumacetat keine Fällung giebt.

Verbindungen des Zuckers mit Eisencarbonat und organischen Eisensalzen sind ebenfalls bekannt, jedoch nicht näher untersucht.

Um den Eisengehalt der Saccharate zu bestimmen, lässt man 1 g derselben mit 5 ccm reiner Salzsäure vom spec. Gew. 1,2 in einem Stöpselglase 10 Minuten stehen, giebt 50 ccm Wasser und 0,5 g Jodkalium zu, und titrirt nach einstündigem Stehen in der Wärme das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{20}$ Natriumthiosulfatlösung. Vom Saccharate des Eisencarbonates erwärmt man 0,5 g mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure am Wasserbade bis zur völligen Lösung, fügt nach dem Erkalten normale Kaliumpermanganat-Lösung bis zur bleibenden Röthung bei, und verfährt dann weiter wie oben (SCHACHT, A. ph. III, 25, 906). — Durch Kochen mit Chlornatrium lässt sich Eisensaccharat nach STROMEYER (A. ph. III, 24, 542) quantitativ aussalzen.

Aluminium- und Chrom-Saccharat. Nach STROMEYER (Z. 37, 959) lösen sich die Hydroxyde des Aluminiums und Chroms nur sehr wenig in Zuckerwasser, und bilden keine Saccharate; PICKLES (N. Z. 30, 216; 31, 217) will jedoch solche durch Umsetzung concentrirter Zuckerkalklösung vom spec. Gew. 1,5 mit den Sulfaten der beiden Metalle erhalten haben. Die löslichen Chromate und Dichromate verbinden sich ebenfalls nicht

mit Zucker, sondern werden bei längerem Stehen, besonders im Lichte, zu Chromoxyden reducirt (Eder, J. pr. II, 19, 294).

Auch dialytisch gelöstes Thonerdehydrat verbindet sich nicht mit Zucker, und wird durch Zuckerzusatz nicht coagulirt (Graham, A. 121, 41).

Mangan-Saccharat lässt sich nach Dieterich (Chz. 14, R. 179) und Gerhard (Chz. 18, R. 238) darstellen, indem man 45 g Zuckerpulver in eine kalte Lösung von 75 g Kaliumpermanganat in 4500 g Wasser einrührt, den nach 24stündigem Stehen gebildeten Niederschlag auswäscht und auf 300 g abpresst, ihn mit 900 g Zuckerpulver und 225 g officineller Natronlauge verreibt, und die Mischung am Dampfbade erwärmt, bis sich ein Tropfen klar in Wasser löst.

Mangan-Eisen-Saccharat, in dem ein Theil des Mangans durch Eisen ersetzt ist, soll sich auf analoge Weise gewinnen lassen (Dieterich, Chz. 14, R. 179; 17, R. 206).

Kupfer-Saccharate. Durch Dialyse von Kupferchlorid, Alkali, und Rohrzucker erhielt Graham (A. 121, 51) das Saccharat $2\,C_{12}H_{22}O_{11}.CuO$, dessen grüne Lösung begierig Kohlensäure anzieht, und sehr leicht, besonders beim Erwärmen, die gelatinöse, bläulichgrüne Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}.CuO$ ausfallen lässt; beim Kochen der Lösung fällt kein Kupferoxydul aus, sondern es scheiden sich glänzend-smaragdgrüne Häutchen ab, die von Alkohol nicht verändert werden, mit Wasser aber die gelatinöse Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}.CuO$ ergeben.

Kupferoxyd, Kupfercarbonat, und Kupferoxydhydrat in alkalischer Lösung werden ebenfalls von Zuckerwasser aufgenommen; das letztere liefert beim Eindampfen eine Verbindung $2\,C_{12}H_{21}KO_{11}.CuO$. In einer concentrirten neutralen Lösung von Kupfersulfat und Zucker bildet sich in der Kälte das Doppelsalz $C_{12}H_{22}O_{11}.CuSO_4 + 4\,H_2O$ in kleinen blauen Krystallen; bei längerem Stehen, rascher aber beim Kochen der Lösung, scheidet sich anfangs Kupferoxydulhydrat, später krystallisirtes metallisches Kupfer ab (Barreswill, J. ph. III, 7, 29; Monnet, Chz. 13, 129).

Blei-Saccharate. Metallisches Blei wird von Zuckerlösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Sieden rascher angegriffen, und geht dabei in Lösung; der Vorgang ist jedoch nicht näher untersucht.

Versetzt man eine Zuckerlösung mit einem Ueberschusse Ammoniak-, Kali-, oder Natron-haltigen Bleiessigs, fällt man eine Lösung von Zucker und Bleizucker mit Alkohol und verdunstet

die heisse wässerige Lösung des hierbei entstehenden Niederschlages, oder behandelt man eine stark alkoholische Zuckerlösung mit Bleiessig, so erhält man das dreibasische Saccharat $C_{12}H_{16}Pb_3O_{11}$ (Boivin und Loiseau, C. r. 1865, 60; Weisberg, S. B. 16, 162 und N. Z. 20, 54); es bildet schneeweisse Flocken, ist frisch gefällt in viel Wasser löslich (Winter, Z. 38, 783), sonst aber unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol, etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Zuckerwasser, und wird durch Kohlensäure rasch, durch Schwefelwasserstoff langsamer zerlegt. Lässt man eine wässerige Lösung dieser Verbindung längere Zeit an der Luft stehen, so scheidet sich aus ihr das zweibasische Saccharat $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$, in weissen, in Wasser, Alkohol und Zuckerwasser unlöslichen, bei 200° noch beständigen Krystallen aus (Péligot, A. 74, 103). Nach Soubeyran (A. 43, 230) entsteht dieses Saccharat auch beim Fällen von Zuckerkalk mit Bleizucker als weisse, amorphe Masse; Stromeyer (Z. 37, 947) erhielt es jedoch in Gestalt eines weissen, amorphen, in Wasser unlöslichen, in Essigsäure und Salpetersäure löslichen Krystallpulvers, als er eine wässerige Lösung von je einem Molecüle Calciummonosaccharat und Bleiacetat mit Alkohol fällte, oder eine Lösung von 50 Thln. Zucker und 8 Thln. Aetzkalk in 480 Thln. Wasser kochend mit einer solchen von 55,5 Thln. Bleiacetat in 80 Thln. Wasser vermischte.

Fällt man eine wässerige Lösung von 1 Mol. Calciumbisaccharat und 2 Mol. Bleiacetat mit Alkohol, oder lässt man eine Lösung von 60 g Zucker und 45 g Bleiacetat in 400 ccm Wasser einige Tage mit überschüssigem Ammoniak stehen, so scheiden sich Krystallwarzen eines anderen Saccharates ab, das jedoch Stromeyer (a. a. O.) nicht rein zu isoliren vermochte. Wernekinck (D. Z. 12, 1367) will die nämliche Verbindung erhalten haben, indem er 60 procentige Zuckerlösung mit mässig viel Bleiglätte zwei Stunden unter stetem Umrühren am Dampfbade digerirte, und die Lösung einige Tage stehen liess; sie hatte die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.PbO + H_2O$, krystallisirte in Warzen weisser mikroskopischer Nadeln, und löste sich leicht in 20 procentiger Zuckerlösung.

Berzelius (C. r. 8, 528), Mulder (J. pr. I, 19, 187) und Dubrunfaut (C. r. 32, 498) erhielten beim Digeriren einer Zuckerlösung mit überschüssigem Bleioxyd, wobei aller Zucker der Lösung gefällt wird, ein Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}.2PbO$; es krystallisirte in weissen Nadeln, zersetzte sich erst oberhalb 160°, und

löste sich leicht in Bleizuckerlösung, nicht aber in Wasser. Nach MAUMENÉ enthält es noch 1 Mol. Krystallwasser. Das nämliche Saccharat gewann WEISBERG (a. a. O.) durch Fällen einer mit Bleioxyd heiss gesättigten Zuckerlösung mit Alkohol, als weisse, in Wasser und Alkohol unlösliche, in concentrirter wässeriger (nicht aber alkoholischer) Zuckerlösung leicht lösliche, krystallinische Masse.

Uran-Saccharat entsteht nach GRAHAM (A. 121, 51) bei der Dialyse einer Uranoxyd-haltigen Zuckerlösung, in Gestalt einer tief-orangegelben Flüssigkeit; beim Stehen, rascher beim Erwärmen, gelatinirt es, bleibt aber auch in dieser Form ziemlich löslich in Wasser.

Didym-Saccharat. Durch eine alkalische Lösung von Didymchlorid soll der Zucker quantitativ als unlösliches Saccharat abgeschieden werden. Näheres über diese, von DEGENER (Z. 33. 560) mitgetheilte Beobachtung ist nicht bekannt geworden.

Silberverbindung. Beim Lösen gleicher Theile ganz schwach alkalischen Rohrzuckers und Silbernitrates in kaltem Wasser entsteht nach MAUMENÉ (J. fabr. 28, 48) eine Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}.AgNO_3$; beim Erwärmen soll diese, unter Aufnahme von 3 Mol. Wasser, in die Verbindung $C_{12}H_{28}O_{14}.AgNO_3$ (?) übergehen, eine farblose, glasige, optisch-inactive, schwach alkalische Masse, die sich erst bei 140° zersetzt, in neutraler oder saurer Lösung leicht in Glykonsäure, Hexenensäure und Mannitsäure übergeht, und bei der Umsetzung mit Chlornatrium optisch-inactiven Zucker (Inaktose) liefert.

Quecksilberverbindung. Das Doppelsalz $2C_{12}H_{22}O_{11} + NaCl + HgCl$ scheidet sich beim langsamen Verdunsten einer schwach alkoholischen Lösung seiner Bestandtheile in kleinen Krystallen aus; die siedende Lösung zersetzt sich, wobei Quecksilberchlorid und Ulminsäure gebildet werden, und der Rückstand entwickelt beim Calciniren Salzsäure und metallisches Quecksilber (BOULLAY, Bl. 12, 292).

Boraxverbindung. Beim Verdunsten einer Lösung von Borax in Zuckerwasser scheiden sich grosse, farblose Krystalle ab, denen nach STÜRENBERG (A. ph. 18, 279) die Formel

$$3C_{12}H_{22}O_{11}.Na_2B_4O_7 + 4H_2O$$

zukommt. Das analoge Doppelsalz $3C_{12}H_{22}O_{11}.CaB_4O_7 + 4H_2O$ beobachtete SUILLOT (Bl. II, 25, 346).

Die Existenz der angeführten Metallverbindungen erklärt es, dass die Gegenwart von Zucker die Fällung einer Anzahl von

Metallen durch Alkalien und Ammoniak verhindert (Rose; Lassaigne, C. r. 14, 691). Nach Grothe (J. pr. I, 92, 175) ist dies vollständig der Fall: bei Eisenoxyd, Eisenoxydul, Wismuthoxyd, Bleioxyd, Cadmiumoxyd, und Kobaltoxydul; verlangsamt wird die Reaction: bei Kupferoxyd, Thonerde, Nickeloxydul, Uranoxydul, und grünem Chromoxyd. Nach Pellet (J. fabr. 18, 22) bleiben, bei Fällung von Aluminiumsulfat in Gegenwart von Zucker, 11 bis 28 Proc. Thonerde in Lösung; es ist aber zu bemerken, dass der Zucker auch die Fällung mancher anderer, besonders der flockigen Niederschläge hindert, ohne dass dabei chemische Reaction eintritt, z. B. fast aller Phosphate, und des Berlinerblaues, obwohl dieses, wenn einmal fertig gebildet, nicht aufgelöst wird.

Nach Siqueira (Z. 41, 284) wird durch Zuckerzusatz auch die Reaction zwischen Gyps und Soda verzögert, und zwar sowohl in der Wärme als in der Kälte; der nämliche Einfluss macht sich in verschiedenem Grade auch bei anderen Umsetzungen geltend, z. B. bei jenen des citronensauren, akonitsauren, und salpetersauren Natriums mit Gyps, des asparaginsauren Calciums mit Soda, Chlornatrium, Natriumnitrat, und Natriumcitrat, sowie des glykonsauren Calciums mit Soda, essigsaurem, citronensaurem, oder schwefelsaurem Natrium. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte auch Jesser (Ö. 23, 282).

### 7. Nachweis und Bestimmung des Rohrzuckers.

#### a) Rohrzucker allein, qualitativ.

Charakteristische qualitative Reactionen auf Saccharose sind wenig bekannt, und in der Regel lässt sich eine Zuckerart nur dann bestimmt mit Rohrzucker identificiren, wenn es mittelst Fällung durch Kalk, Baryt, oder Strontian, durch Dialyse, oder durch ähnliche Mittel gelingt, sie in Substanz abzuscheiden, und ihre physikalischen Eigenschaften (Krystallform, Rotation, u. s. f.) festzustellen; aber auch die Prüfung des durch Inversion zu erhaltenden Productes kann als Hülfsmittel dienen, insbesondere lässt sich die schon wiederholt erwähnte Osazon-Methode Maquenne's anwenden, nach welcher aus 1 g invertirten Rohrzuckers genau 0,71 g Osazon erhalten wird (C. r. 112, 799).

Nach Reich (J. pr. I, 43, 70; Z. 6, 223) soll eine alkalische Lösung von Kobaltnitrat nur beim Kochen mit reiner Rohrzuckerlösung einen anfangs violetten, später grünen Niederschlag er-

geben. MAUMENÉ empfiehlt, eine mit der zu untersuchenden Zuckerlösung benetzte Porcellanplatte auf ein siedendes Wasserbad zu legen und einige Tropfen einprocentiger Arsensäurelösung auffliessen zu lassen, worauf, auch noch bei grosser Verdünnung, eine anfangs rothe, später prachtvoll purpurne Färbung eintritt. Ebenso soll beim Stehen von Zuckerlösung mit Molybdänsäure, im Dunklen langsam, im Lichte rasch, eine intensiv blaue Färbung auftreten; da diese aber einem niederen Oxyde $Mo_2O_3$ zuzuschreiben ist, so dürfte die Behauptung, sie sei ein specielles Kennzeichen für das Vorhandensein von Rohrzucker, unzutreffend sein (EDER, M. 6, 495; KRASSER, M. 7, 689; MUTHMANN, A. 238, 108). Die Fähigkeit des Rohrzuckers, in heisser concentrirter Lösung neutrale Kupfersulfatlösung ziemlich rasch zu metallischem, krystallinisch ausfallendem Kupfer zu reduciren (MONNET, Bl. III. 1. 83), liefert gleichfalls kein zu seiner Erkennung geeignetes Mittel; das Nämliche gilt von der Reaction mittelst Resorcin und FEHLING'scher Lösung nach FISCHER und JENNINGS (B. 27, 1360).

Sehr scharfe, zwar nicht charakteristische, aber zum Nachweise der Saccharose, — sobald erst deren Anwesenheit feststeht —, ausserordentlich dienliche Methoden, beruhen auf den Farbenreactionen der Zersetzungsproducte des Zuckers, besonders des Furfurols und der Humusstoffe. Bei der Destillation mit Salzsäure giebt zwar der Rohrzucker nur 0,2 bis 0,3 Proc. Furfurol (WHEELER und TOLLENS, A. 254, 333; CHALMOT, Centr. 93, 470), und auch bei der Einwirkung anderer Säuren, sowie beim Erhitzen des Zuckers entstehen nur geringe Mengen dieses Körpers, immerhin reicht aber z. B. in letzterem Falle noch das aus $^1/_{20}$ mg abgespaltene Furfurol hin, um mit eisessigsaurer Xylidinlösung deutliche Rothfärbung zu erzeugen (SCHIFF, B. 20, 541).

Versetzt man die alkalischen Lösungen gewisser Phenole mit Zucker, fügt Salz- oder Schwefelsäure bei, und erwärmt vorsichtig, so erhält man, wie zuerst REICHL (D. 235, 232) und IHL (Chz. 9, 231) zeigten, folgende Färbungen: mit $\alpha$-Naphtol eine rothviolette, mit $\beta$-Naphtol eine gelbgrün fluorescirende, mit Resorcin eine feuerrothe, mit Pyrogallussäure eine weinrothe, und mit Phloroglucin eine gelbrothe; dieselben rühren theils vom Furfurol her (UDRÁNSZKY, H. 12, 377), theils von Huminsubstanzen (MÜLLER und OHLMER, D. Z. 17, 419). Die nämlichen Färbungen erzielten mit Phloroglucin HÖHNEL (Chz. 15, R. 258) und mit Resorcin RAYMAN (Centr. 87, 622); Thymol erzeugt eine zinnoberrothe Lösung, die mit Wasser eine rothviolette

Fällung giebt (MOLISCH, M. 7, 198), alkoholische Diphenylamin-lösung färbt sich unter denselben Bedingungen erst gelbgrün, dann roth, violett, und zuletzt himmelblau (IHL, Chz. 9, 451), und Campher in schwefelsaurer Lösung intensiv rosenroth (NEITZEL, D. Z. 19, 441); die Gegenwart kleiner Mengen Nitrate wirkt in letzterem Falle nicht störend, was für manche Zwecke der Praxis ein werthvoller Vortheil ist.

Die α-Naphtol-Reaction wurde besonders von SANDMANN (D. Z. 13, 564), MÜLLER und OHLMER (D. Z. 17, 419), sowie RAPP und BESEMFELDER (D. Z. 17, 537) studirt. Nach SANDMANN bringt man in ein Reagensglas 10 Tropfen alkoholischer 16 procentiger (im Dunklen aufzubewahrender) α-Naphtollösung, fünf bis sechs Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit, und 0,5 ccm Alkohol, schüttelt um, und lässt, am Rande des schräg gehaltenen Gläschens entlang, vorsichtig 1 ccm concentrirter Schwefelsäure zufliessen; diese sammelt sich am Boden, und an der Berührungsstelle entsteht eine violette Zone. MÜLLER und OHLMER empfehlen, in ein mit passenden Marken versehenes Reagensglas 2 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit, sodann mittelst eines Tropfgläschens fünf Tropfen reiner alkoholischer 20 procentiger α-Naphtol-Lösung, und erst schliesslich 10 ccm concentrirte, völlig reine Schwefelsäure zu bringen, und kräftig umzuschütteln; da schon Spuren Salpetersäure störend wirken, besonders bei der Untersuchung verdünnter Lösungen, so ist die Anwendung ganz reiner Schwefelsäure durchaus nothwendig; die Gegenwart von Kalksalzen, Chloriden, Ammoniak, und organischen Stoffen (die keine Kohlenhydrate sind) schadet dagegen nicht. Enthält die Lösung 0,1 Proc. Saccharose, so stellt sich sofort intensive rothviolette Färbung ein, und bei 0,01 Proc. rothweinähnliche Färbung; bei 0,001 Proc. wird erst nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Minute, bei 0,0005 Proc. nach einigen Minuten, helle Rosafärbung bemerklich. Aber selbst bei 0,00001 Proc. tritt nach THIELE (D. Z. 17, 456) noch deutliche, beim Stehen nachdunkelnde Rosafärbung hervor, wenn man zu 0,5 ccm der Lösung nur einen Tropfen der α-Naphtol-Lösung und 2 ccm concentrirter Schwefelsäure setzt, und umschüttelt; sicherer noch fanden RAPP und BESEMFELDER die Abänderung, die Schwefelsäure in das Flüssigkeitsgemisch durch ein Haarröhrchen von unten eintreten zu lassen, wobei sich an der Berührungsfläche der Schichten ein violetter Ring, und selbst bei 0,00001 Proc. Zuckergehalt nach längerem Stehen noch eine schwach aber deutlich lila gefärbte Zone bildet.

Auf die Entstehung von Furfurol sind nach WENDER (Chz. 17, 950; Centr. 94, 231) auch die Farbenreactionen zurückzuführen, die sich beobachten lassen, wenn man gewisse Alkaloïde (1 Thl.) mit Rohrzucker (6 bis 8 Thle.) zusammenbringt, und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure beifügt. Morphin färbt sich dabei nach SCHNEIDER (P. 147, 128) purpurroth, nach WEPPEN (F. 13, 454) weinroth, nach HESSE (A. 234, 253) violettroth, und diese Farbe geht allmählich in Violett, Blaugrün und Gelb über; Codeïn färbt sich purpurroth-violett-braun (SCHNEIDER a. a. O.; WEPPEN a. a. O.), Aconitin nach WEPPEN orangegelb, nach SCHNEIDER rosaroth-violett-braun, Veratrin gelb-grün-blau (WEPPEN), Imperatorin gelb-grün-braun-roth-violett (FRAGNER, B. 21, 3287), Jervin grün-blau (DRAGENDORFF), Cevidin rostbraun (BOSETTI, A. ph. III, 21, 81), u. s. f. Verschiedene dieser Reactionen stehen jedoch nicht bestimmt fest, so z. B. behauptet JÜRGENS (Chz. 10, 15), dass völlig reines Aconitin gänzlich farblos bleibe; ein Gehalt der Schwefelsäure an Eisenverbindungen ist nach HESSE (a. a. O.) ebenfalls von Einfluss, und verursacht z. B. bei Morphin Abschwächung der Färbung.

Ein eigenthümliches Verfahren zum Nachweise von Spuren Rohrzucker in sehr verdünnten Lösungen hat SCHWARTZKOPFF vorgeschlagen (N. Z. 29, 3); die Lösung wird nämlich in einer Platinschale verdampft, die man hierauf vorsichtig bei etwa 200° erhitzt: hierbei bilden sich, je nach der Menge des Zuckers, mehr oder minder breite und intensiv gefärbte Ringe von Caramel, die bei weiterem Erhitzen in glänzend schwarze Zuckerkohle übergehen.

Rübenzucker und Rohrzucker von einander zu unterscheiden, ist, wenn beide in völlig gereinigter Gestalt vorliegen, nicht möglich, und bei ungereinigten Zuckern sind die physikalischen Kennzeichen (Aussehen, Geruch, Geschmack) rascher festzustellen, als die chemischen; bei halbgereinigten Zuckern kann man sich, nach VOGEL (A. ph. III, 21, 848), durch Nachweis von Ammoniakverbindungen mittelst NESSLER's Reagens, oder von Nitraten mittelst Diphenylaminlösung behelfen, da diese Substanzen meist nur im Rübenzucker in erkennbaren Mengen vorkommen sollen (?).

### b) Rohrzucker allein, quantitativ.

Gährungsmethode. Die älteste, von LAVOISIER schon 1793 vorgeschlagene Methode zur quantitativen Zuckerbestimmung, ist die Gährungsmethode, welche von PELOUZE und DUBRUNFAUT

(C. r. 32, 429) weiter ausgebildet wurde, wobei ursprünglich der entstandene Alkohol, später die Kohlensäure zur Bestimmung kam. Das Verfahren ist zwar, wenn man stets unter den nämlichen, genau zu beobachtenden Bedingungen arbeitet, zuverlässig (JODLBAUER, Z. 38, 308), erfordert aber eine lange Zeitdauer (bei 34° nach JODLBAUER 40 Stunden), und findet deshalb nur beschränkte Anwendung; die Mengen Kohlensäure und Alkohol, die man nach den Verfahren von JODLBAUER, PASTEUR, und anderen Forschern erhält, sind schon weiter oben angegeben worden.

Aräometrische Methode. Der procentische Zuckergehalt reiner Lösungen kann durch Feststellung ihres specifischen Gewichtes mittelst Aräometer oder Pyknometer bestimmt werden; auf die einschlägigen Tabellen, insbesondere auf die SCHEIBLER'schen, welche auch die Correctionen der Ablesungen bei wechselnden Temperaturen enthalten, wurde bereits im Vorhergehenden hingewiesen.

Ueber den Einfluss, welchen die Anwesenheit fremder Stoffe auf das specifische Gewicht der Zuckerlösungen ausübt, liegen einige Versuche von BODENBENDER u. STEFFENS vor (Z. 31, 812):

| | | | | Grade Brix | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Zucker | Salz | Wasser | berechnet | gefunden |
| Chlorkalium . . . . . . | 5 | 1 | 94 | 6,26 | 6,64 |
| | 10 | 2 | 88 | 12,53 | 13,21 |
| | 20 | 4 | 76 | 25,29 | 26,34 |
| Chlornatrium . . . . . | 5 | 1 | 94 | 6,39 | 6,89 |
| | 10 | 2 | 88 | 12,80 | 13,60 |
| | 20 | 4 | 76 | 25,62 | 27,23 |
| Chorbaryum . . . . . . | 5 | 1 | 94 | 6,92 | 7,08 |
| | 10 | 2 | 88 | 13,85 | 14,48 |
| | 20 | 4 | 76 | 27,77 | 29,18 |
| Schwefelsaure Magnesia | 5 | 1 | 94 | 6,60 | 7,40 |
| | 10 | 2 | 88 | 13,21 | 14,89 |
| | 20 | 4 | 76 | 26,46 | 29,74 |
| Kaliumcarbonat . . . . | 5 | 1 | 94 | 6,45 | 7,07 |
| | 10 | 2 | 88 | 12,91 | 14,21 |
| | 20 | 4 | 76 | 25,85 | 28,29 |
| Natriumcarbonat . . . . | 5 | 1 | 94 | 6,51 | 7,65 |
| | 10 | 2 | 88 | 13,04 | 15,06 |
| | 20 | 4 | 76 | 26,12 | 29,73 |
| „ | 5 | 0,5 | 94,5 | 5,76 | 6,29 |
| | 10 | 1,0 | 89,0 | 11,50 | 12,53 |
| | 20 | 2,0 | 78,0 | 23,07 | 24,96 |
| „ | 5 | 0,25 | 94,75 | 5,38 | 5,88 |
| | 10 | 0,50 | 89,50 | 10,76 | 11,27 |
| | 20 | 1,00 | 79,00 | 21,53 | 22,37 |

Die Unterschiede der berechneten und der beobachteten Zahlen sind theils durch die Differenz der specifischen Gewichte des Zuckers und der Salze, theils durch die Contraction der Lösung verursacht; eine solche wurde von allen den untersuchten Salzen bewirkt, und zwar in folgender Reihe ansteigend: Chlorbaryum, Chlorkalium, Chlornatrium, Kaliumcarbonat, Magnesiumsulfat, und Soda.

Den Einfluss der Chloride des Kaliums, Natriums, Lithiums, Calciums, Baryums, Strontiums und Magnesiums hat auch FARNSTEINER geprüft (B. 23, 3571), jedoch nur für eine kleine Zahl von Lösungen.

Polarisationsmethode. Die Bestimmung des Zuckergehaltes einer Substanz aus dem Drehungsvermögen ihrer Lösungen gründet sich auf die, von BIOT aufgestellten Sätze, dass die Ablenkung der Polarisationsebene der Länge der Flüssigkeitsschichte, und der Concentration der Lösung proportional ist. Letztere Annahme ist allerdings, wie bereits weiter oben erwähnt, für Rohrzucker nicht genau zutreffend, da seine specifische Rotation mit steigender Concentration etwas abnimmt; die Unterschiede sind jedoch so gering, dass sie bei den in der Praxis üblichen Bestimmungen in der Regel vernachlässigt, oder durch empirische Correcturen ausgeglichen werden.

Der zumeist benutzte Saccharimeter ist jener nach SOLEIL-VENTZKE-SCHEIBLER's Principien, dessen Einrichtung und Gebrauch, namentlich in den verschiedenen, von SCHMIDT und HÄNSCH erdachten Modificationen (Farbenapparat, Halbschattenapparat, u. s. f.), hier als bekannt vorausgesetzt werden muss; ebenso kann betreff der Fehlerquellen hier nur auf die wichtigsten verwiesen werden, nämlich auf die durch wechselnde Art, Beständigkeit, und Intensität der Lichtquelle, durch Spannungen des Lampencylinder-Glases, sowie durch Pressungen der Deckgläschen, und durch Färbungen der Lösung bedingten (SCHEIBLER, Z. 19, 50; DEGENER, Z. 32, 861; HÖLZER, B. 15, 1932 und Z. 32, 955). Für empfindliche Augen sind auch die Differenzen der Rotationsdispersion schon bei 16- bis 20procentigen Lösungen zuweilen von merklichem Einflusse (HOWEG, D. Z. 20, 390). Die Theilung an der Scala der in Deutschland üblichen Instrumente ist, nach einem Vorschlage OSWALD's (Z. 16, 10) eine solche, dass 26,048 g Zucker, zu 100 ccm gelöst, bei einer Röhrenlänge von 200 mm, die Polarisationsebene um 100° drehen, so dass jeder Theilstrich der Scala einer Zuckermenge von 0,26048 g in 100 ccm

Lösung entspricht. Man findet daher die Concentration einer Lösung, d. h. die Anzahl Gramme Zucker in 100 ccm, indem man die Lösung in einem 200 mm langen Rohre in den Apparat einlegt, und die an der Scala abgelesene Ablenkung mit 0,26048 multiplicirt; der Procentgehalt, d. h. die Anzahl Gramme Zucker in 100 g der Lösung, wird bestimmt, indem man von der letzteren 26,048 g abwiegt, mit Wasser zu 100 ccm verdünnt, und die Ablenkung dieser Flüssigkeit in einem, 200 mm langen Rohre beobachtet. Um, bei genauen Untersuchungen, der Vermehrung der specifischen Drehung bei abnehmender Concentration Rechnung tragen zu können, hat SCHMITZ (Z. 28, 63) eine Interpolationsformel berechnet: $\alpha_D = 66,541 - 0,0084153\,c$, welcher nachstehende, seiner Tabelle entnommene Zahlen entsprechen:

| Abgelesene Saccharimetergrade | Corrigirte Saccharimetergrade | Concentration corrigirt | Concentration uncorrigirt | Differenz |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,00 | 0,261 | 0,260 | 0,001 |
| 5 | 4,98 | 1,302 | 1,298 | 0,004 |
| 10 | 9,97 | 2,605 | 2,597 | 0,008 |
| 15 | 14,96 | 3,907 | 3,896 | 0,011 |
| 20 | 19,95 | 5,210 | 5,196 | 0,014 |
| 25 | 24,94 | 6,512 | 6,496 | 0,016 |
| 30 | 29,93 | 7,814 | 7,796 | 0,018 |
| 35 | 34,92 | 9,117 | 9,097 | 0,020 |
| 40 | 39,92 | 10,419 | 10,398 | 0,021 |
| 45 | 44,92 | 11,722 | 11,701 | 0,021 |
| 50 | 49,92 | 13,024 | 13,003 | 0,021 |
| 55 | 54,92 | 14,326 | 14,305 | 0,022 |
| 60 | 59,92 | 15,629 | 15,608 | 0,021 |
| 65 | 64,92 | 16,931 | 16,912 | 0,019 |
| 70 | 69,93 | 18,234 | 18,216 | 0,018 |
| 75 | 74,94 | 19,536 | 19,519 | 0,017 |
| 80 | 79,95 | 20,838 | 20,824 | 0,014 |
| 85 | 84,96 | 22,141 | 22,130 | 0,011 |
| 90 | 89,97 | 23,443 | 23,435 | 0,008 |
| 95 | 94,98 | 24,746 | 24,742 | 0,004 |
| 100 | 100,00 | 26,048 | 26,048 | 0,000 |

Zwischen den Theilstrichen 17 bis 84 unterscheiden sich die corrigirten Zahlen von den am Instrumente abgelesenen, um 0,05 bis 0,08; bei schwachen Ablenkungen, unter 17°, und bei sehr starken, über 84°, fällt daher die Correction, die man bei mittlerer Concentration zu 0,1 annehmen kann, ausser Betracht. In neuerer Zeit werden übrigens die Scalen der käuflichen Polarisationsapparate in ihren Hauptpunkten mittelst aliquoter Theile des

Normalgewichtes Rohrzucker direct graduirt, wodurch die Nothwendigkeit besonderer Correcturen gänzlich entfällt.

Das Normalgewicht 26,048 g bezieht sich, wie LANDOLT (Z. 41, 518) hervorhob, auf MOHR'sche ccm, und nicht auf wahre; ein bei 17,5° geaichtes wahres 100 ccm-Kölbchen erfordert bloss 25,999 oder rund 26 g Zucker, um eine Ablenkung von +100° zu ergeben. NASINI und VILLAVECCHIA (Ö. 21, 58) fanden bei ihren Untersuchungen, wenn das Drehungsvermögen einer 1 mm dicken Quarzschicht bei 20° C. 21,67° gesetzt wird, die fast genau übereinstimmende Zahl 26,015 g für wahre ccm.

Die Praxis hat jedoch bisher die MOHR'schen ccm, und das entsprechende Normalgewicht 26,048 unverändert beibehalten. Ist der Zuckergehalt ($Z$) einer Lösung nicht 26,048 g in 100 ccm, sondern erreicht er nur 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10 Proc. dieses Normalgewichtes, so beträgt die Polarisation ($P$) der Lösung statt 100° nur 90,031, 80,056, 70,072, 60,082, 50,086, 40,082, 30,072, 20,056, 10,031°, und allgemein gelten die Beziehungen

$$Z = P - 0{,}0000344\ (100 - P) . P, \text{ und}$$
$$P = Z + 0{,}0000344\ (100 - Z) . Z.$$

(HAMMERSCHMIDT, Z. 41, 157).

Sollen die Angaben der VENTZKE'schen Scala in Kreisgrade umgerechnet werden, so ist zu berücksichtigen, dass eine Lösung von 26,048 g Zucker in 100 ccm, welche an dieser Scala den Strahl $j$ (Jaune moyen) um 100 Theilstriche ablenkt, in einem Apparate mit Kreistheilung, und bei Anwendung von Natriumlicht, eine Drehung des Strahles $D$ um 34,65° hervorbringt. Nach Beobachtungen von RATHGEN, und aus der Formel von TOLLENS (B. 9, 1403; 17, 1751) ergiebt sich nach LANDOLT (B. 21, 196; Z. 38, 31 und 41,518), dass

1° Ventzke (Strahl $j$) = 0,3465 ± 0,0005 Kreisgraden (Strahl $D$)
1° Ventzke (Strahl $j$) = 0,3910 Kreisgraden (Strahl $j$)

und nach genauen Untersuchungen von RIMBACH (B. 27, 2282; Z. 44, 985), dass für $c = 5$ bis 25, und für Natrium-, Gas-, Petroleum-, und durch Kaliumbichromat gesichtetes Auer-Licht,

1° Ventzke = 0,3440 Kreisgraden.

Dieser Umrechnungsfactor für Saccharose kann auf andere Zuckerarten von abweichender Rotationsdispersion nicht ohne Weiteres übertragen werden, und ist auch etwas veränderlich mit der Concentration; bezieht man diese nicht auf MOHR'sche, sondern auf

wahre ccm, so entspricht 1° Ventzke (Strahl *j*) 0,3468 Kreisgraden (Strahl *D*).

Während aus den, schon weiter oben besprochenen Untersuchungen von BERTHELOT, MITSCHERLICH, TUCHSCMID, HESSE, u. A. hervorgeht, dass das Drehungsvermögen des Rohrzuckers an sich durch Temperaturwechsel nicht, oder kaum merklich beeinflusst wird, ergeben sich für die bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Ablenkungen Unterschiede, die ihren Grund in der Veränderung des Volumens der Zuckerlösung, sowie der Glas- und Metallbestandtheile des Beobachtungsrohres haben. Nach MATEGCZEK (Z. 25, 877) zeigt eine bei 17,5° bereitete Normallösung bei anderen Temperaturen folgende Ablenkungen:

| Temperatur | Polarisation | 1° = Gramm Zucker in 100 ccm Lösung |
|---|---|---|
| 10 | 100,17 | 0,26004 |
| 11 | 100,14 | 0,26010 |
| 12 | 100,12 | 0,26016 |
| 13 | 100,10 | 0,26022 |
| 14 | 100,08 | 0,26028 |
| 15 | 100,05 | 0,26034 |
| 16 | 100,03 | 0,26039 |
| 17 | 100,01 | 0,26045 |
| 17,5 | 100,00 | 0,26048 |
| 18 | 99,99 | 0,26051 |
| 19 | 99,96 | 0,26057 |
| 20 | 99,94 | 0,26064 |
| 21 | 99,91 | 0,26071 |
| 22 | 99,88 | 0,26078 |
| 23 | 99,85 | 0,26086 |
| 24 | 99,83 | 0,26093 |
| 25 | 99,80 | 0,26100 |
| 26 | 99,77 | 0,26108 |
| 27 | 99,74 | 0,26116 |
| 28 | 99,71 | 0,26124 |
| 29 | 99,68 | 0,26132 |
| 30 | 99,65 | 0,26139 |

Es empfiehlt sich hiernach jedenfalls, das Auffüllen des Kölbchens auf 100 ccm, sowie das Füllen und Schliessen der Beobachtungsröhren bei der nämlichen Temperatur vorzunehmen wie die Polarisation selbst. Andernfalls können merkliche, 0,1 bis 0,2° betragende Fehler begangen werden (WARTZE, D. Z. 16, 503; GRAVIER, Bl. Ass. 11, 1); auf solche sind nach JOSSE (Bl. Ass. 11, 260) vermuthlich auch die geringen, für den Temperaturabstand von 0 bis 100° C. gefundenen Differenzen zurückzuführen, die

nach DUBRUNFAUT (A. ch. II, 18, 101) im Ganzen 0,0232°, nach CLÉMENT und ANDREWS (S. ind. 34, 497) 0,0171° betragen sollen.

Der Saccharimeter von SOLEIL-DUBOSCQ unterscheidet sich vom VENTZKE-SCHEIBLER'schen Instrumente im Wesentlichen nur durch eine andere Scala; es wird nämlich die Ablenkung, welche eine rechtsdrehende Quarzplatte von 1 mm Dicke erzeugt, als Hundertpunkt angenommen, und der Raum zwischen diesem und dem Nullpunkte in hundert gleiche Theile getheilt. Als Betrag der Ablenkung einer solchen Quarzplatte wird für den Strahl *D* angegeben:

| | |
|---|---|
| von BIOT (Mém. II, 41) | 20,98° |
| „ BROCH | 21,40° |
| „ TRESCA | 21,48° |
| „ GIRARD und LUYNES (J. fabr. 28, 42) | 21,48° |
| „ LANG (P. 156, 422) | 21,64° |
| „ WILD (1865) | 21,67° |
| „ BROCH und STEFAN (P. 122, 634) | 21,67° |
| „ SORET und SARASIN (C. r. 95, 637) | 21,72° |

Ueber die Zuckermenge, die zu 100 ccm gelöst und im 200 mm-Rohre beobachtet, dieselbe Drehung bewirkt wie eine Quarzplatte von 1 mm Dicke, liegen ebenfalls sehr verschiedene Bestimmungen vor; sie beträgt nach

| | | | |
|---|---|---|---|
| CLERGET u. BIOT | 16,471 | TOLLENS u. SCHMITZ | 16,302 |
| DUBRUNFAUT (1851) | 16,395 | CANIZZARO | 16,300 |
| SOLEIL | 16,350 | CLÉMENT u. ANDREWS | 16,288 |
| BORNTRAEGER | 16,350 | GUNNING | 16,285 |
| POUILLET | 16,350 | COURTONNE | 16,270 |
| SIDERSKY | 16,350 | SCHEIBLER | 16,220 |
| TOLLENS | 16,337 | GIRARD u. LUYNES | 16,190 |
| MATEGCZEK | 16,323 | CALDERON | 16,183 |
| WILD | 16,315 | MAUMENÉ | 16,150 |
| KAUDERS | 16,315 | DUBRUNFAUT | 16,000 |

SCHEIBLER suchte diese Differenzen u. A. darauf zurückzuführen, dass die Rotation des Quarzes selbst etwas variirt; nach NASINI und VILLAVECCHIA (Ö. 21, 58; G. 22, 1) ist dies aber nur in ganz geringem Grade der Fall. Nimmt man, nach diesen Forschern, als Drehungsvermögen des Quarzes die zuverlässigste Ziffer, jene von SORET und SARASIN an (21,72°), und setzt, nach LANDOLT's Formel $\alpha_D = 66{,}67 - 0{,}0095\,c$, für $c = 16$ $\alpha_D = 66{,}52°$, so ist, bei $t = 20°$ und für MOHR'sche ccm, als Normalgewicht 16,326 g zu wählen; der meist übliche Werth 21,67° für Quarz ergiebt, wenn man die Reduction auf den luftleeren Raum unterlässt, für MOHR'sche ccm 16,318 g, und für wahre ccm 16,298 g, welchen

Betrag man unbedenklich auf 16,30 g abrunden kann. Auch COURTONNE (Bl. Ass. 7, 466) kam zu dem analogen Ergebnisse, dass für wahre ccm die Zahl 16,190 von GIRARD und LUYNES (C. r. 80, 1345) der Wahrheit näher liegt als die übrigen, jedenfalls infolge der Schwierigkeiten der Beobachtung ungenaueren Zahlen, während für MOHR'sche ccm die zwischen 16,250 und 16,310 liegenden Werthe besser zutreffen.

In der Praxis wird jedoch dem SOLEIL-DUBOSCQ'schen Apparate immer noch die Normalmenge von 16,350 g zu Grunde gelegt, so dass jeder Grad der Scala 0,1635 g Zucker in 100 ccm Lösung entspricht; zur Umrechnung der beobachteten Ablenkung in Kreisgrade dienen die Formeln:

1° Soleil (Strahl $j$) = 0,2167 Kreisgrade (Strahl $D$)
1° Soleil (Strahl $j$) = 0,2450 Kreisgrade (Strahl $j$).

Die Grösse der Correction, in Betreff der nicht genauen Proportionalität zwischen Drehung und Concentration, ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

| Abgelesene Grade | Corrigirte Grade | Concentration uncorrigirt | Concentration corrigirt | Differenz |
|---|---|---|---|---|
| 100 | 100,00 | 16,350 | 16,350 | 0,000 |
| 90 | 89,98 | 14,715 | 14,712 | 0,003 |
| 80 | 79,97 | 13,080 | 13,075 | 0,005 |
| 70 | 69,96 | 11,445 | 11,438 | 0,007 |
| 60 | 59,95 | 9,810 | 9,802 | 0,008 |
| 50 | 49,95 | 8,175 | 8,167 | 0,008 |
| 40 | 39,95 | 6,540 | 6,532 | 0,008 |
| 30 | 29,96 | 4,905 | 4,898 | 0,007 |
| 20 | 19,97 | 3,270 | 3,265 | 0,005 |
| 10 | 9,98 | 1,635 | 1,632 | 0,003 |

Den Einfluss der Temperatur bestimmte MATEGCZEK:

| Temperatur | Wahre Polarisation | 1° = Gramm Zucker in 100 ccm Lösung |
|---|---|---|
| 15 | 100,05 | 0,16341 |
| 16 | 100,03 | 0,16344 |
| 17 | 100,01 | 0,16348 |
| 17,5 | 100,00 | 0,16350 |
| 18 | 99,99 | 0,16352 |
| 19 | 99,96 | 0,16356 |
| 20 | 99,94 | 0,16360 |
| 21 | 99,92 | 0,16363 |
| 22 | 99,89 | 0,16367 |
| 23 | 99,87 | 0,16371 |
| 24 | 99,85 | 0,16375 |
| 25 | 99,82 | 0,16378 |

Was die Saccharimeter mit Kreisgradtheilung und Zuckerscala nach MITSCHERLICH, WILD, und LAURENT anbelangt, so finden diese selbst bei rein wissenschaftlichen Arbeiten nur so beschränkte Verwendung, dass betreff der einschlägigen Tabellen und Correcturen auf die Originalarbeiten von LANDOLT, TOLLENS (B. 10, 1043) und SCHMITZ (Z. 28, 48; 29, 256) verwiesen werden kann. Die Kreisgraddrehung einer Zuckerlösung der Concentration 26,048 g beträgt nach LANDOLT 34,602°, nach SCHMITZ (Z. 29, 953) 34,579°, und allgemein hat man nach SCHMITZ: $c = 0{,}75063\,\alpha + 0{,}0000766\,\alpha^2$, und $p = 0{,}7473\,\alpha - 0{,}0017230\,\alpha^2$. Für LAURENT's Halbschattenapparat mit Kreisgrad- und Saccharimeter-Scala von — 200° bis + 400° hat KAUDERS Tabellen berechnet (Ö. 16, 645); die (corrigirte) Normallösung (16,315 g zu 100 ccm) dreht hierbei 100 Saccharimeter-, und 21,666 Kreisgrade.

Es ist einleuchtend, dass die Polarisationsmethode sofort aufhört genaue Angaben zu liefern, sobald neben Zucker noch andere anorganische oder organische Bestandtheile vorhanden sind, die entweder die Grösse der Rotation direct oder indirect beeinflussen, oder selbst optisch activ sind; bei den Zuckern des Handels tritt dieser Fall oft, bei den Zuckerrüben fast ausnahmslos ein, namentlich können in diesen zahlreiche optisch-active Körper vorkommen, z. B. Invertzucker, Pectinstoffe, Arabinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Asparagin, Glutamin, u. s. f. Zur sicheren vollständigen Entfernung derselben ist bisher kein Mittel bekannt, und eine directe Aufhebung der Rotation ist auch nur bei einigen wenigen möglich, z. B. beim Asparagin und der Asparaginsäure, und vermuthlich auch beim Glutamin und der Glutaminsäure, und zwar durch Zusatz von Essigsäure (CHAMPION und PELLET, C. r. 82, 819 und Z. 26, 819; BECKER, B. 14, 1028 und Z. 31, 656). EISFELDT und FOLLENIUS (Z. 27, 728) suchten die fremden optisch-activen Stoffe durch Erwärmen mit Kupfersulfatlösung und Natronlauge theils auszufällen, theils zu zerstören, SICKEL (Z. 27, 779) sie durch Zusatz von absolutem Alkohol und etwas Bleiessig theils niederzuschlagen, theils ihrer Rotation zu berauben, da z. B. der Invertzucker in absolut alkoholischer Lösung sein Drehungsvermögen fast vollkommen verliert.

Beim Zusatze von Bleiessig ist mit grosser Vorsicht zu verfahren, da nach DEGENER (Z. 34, 637; 35, 121) schon ein geringer Ueberschuss desselben genügt, um etwa vorhandene Aepfelsäure Weinsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Arabinsäure, sowie

Asparagin, Glutamin, u. s. f., stark rechtsdrehend zu machen; auch durch Polarisation in stark alkoholischer Lösung wird dieser Fehler nur theilweise ausgeglichen, da einerseits die Bleisalze der genannten Verbindungen nicht sämmtlich völlig ausgefällt werden, andererseits die Aepfelsäure, Asparaginsäure und Glutaminsäure in Gegenwart von Alkohol eine erheblich höhere Rechtsdrehung herbeiführen.

Auf die Rolle, welche die Gegenwart anorganischer Salze bei der Fällung mittelst Bleiessig spielt, haben PELLET (J. fabr. 31, 34; Bl. B. 4, 49) und CLAASSEN (Z. 40, 385) hingewiesen. Schon in rein alkoholischer Lösung, besonders in Alkohol- und Zucker-reicher, zeigt sich nach CLAASSEN die Drehung des Zuckers von der Alkalität und dem Bleigehalte des Bleiessigs abhängig, und zwar erfolgt gleich beim Zusatze eine entsprechende Verminderung der Polarisation, die bei längerem Stehen nicht weiter zunimmt, relativ am grössten bei Zugabe kleiner Mengen Bleiessig (1 ccm) ist, und selbst durch ziemlich stark saure Reaction der Lösung nicht gehindert wird; sie beruht auf Fällung von Zucker in Form dreibasischen Bleisaccharates, auf welches jedoch ein grösserer Bleiessig-Ueberschuss wieder etwas lösend wirkt. Enthalten die alkoholischen Zuckerlösungen auch Salze, z. B. Chlornatrium, Chlorkalium, Natriumphosphat, Natriumoxalat, — nach PELLET auch Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumoxalat, u. s. f. —, so entstehen auf Bleiessigzusatz unlösliche Bleisalze und freie Alkalien; letztere begünstigen aber die Fällung von Bleitrisaccharat, und die Polarisation erleidet daher (besonders in Alkohol- und Zucker-reichen Lösungen) eine entsprechende Abnahme, die indess durch Zugabe von Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction wieder behoben werden kann. In analoger Weise wirken auch manche organische Stoffe: so weit der Bleiessig sie nicht fällt, hindern sie die Abscheidung des Zuckers, so weit er sie aber fällt, binden sie das Bleioxyd, bezw. die von diesem frei gemachten Alkalien, und vermögen so selbst die, durch grössere Salzmengen hervorgerufene Polarisationsverminderung, wieder auszugleichen.

Auf die Verminderung der Rotation des Zuckers durch die Gegenwart von Alkalien und Salzen (Nitraten, Acetaten, u. s. f.), besonders in concentrirten und salzreichen Lösungen, ist schon weiter oben hingewiesen worden; in alkoholischen Lösungen tritt diese Wirkung auch bei geringerer Concentration und kleinerer Salzmenge deutlicher hervor, besonders aber in Gegenwart selbst unbedeutender Mengen Bleiessig, oder anderer löslicher Blei-

verbindungen (HERLES, Z. B. 14, 344 und 427; GRAVIER, Bl. Ass. 10, 351). Die Polarisationsverminderung der mit Bleiessig geklärten Zuckerlösungen, hauptsächlich der alkoholischen, muss daher nicht nothwendig auf einer Ausfällung von Zucker beruhen, sondern kann häufig, zumal wenn kein überschüssiges freies Alkali zugegen ist, das eine solche begünstigt, schon allein durch die Gegenwart der Salze bedingt sein (HERLES, a. a. O.).

Brechungsquotienten-Methode. Eine Tabelle, welche die Brechungs-Exponenten wässeriger Zuckerlösungen von 1 bis 50 Proc. bei 17,5° enthält, hat STROHMER aufgestellt (Ö. 12, 925). Zur Bestimmung mittelst des ABBE'schen Refractometers genügen wenige Tropfen, und bei Temperaturen von 12,5 bis 22,5° kann, bei gleichzeitiger Prüfung reinen Wassers, direct interpolirt werden; zur Ermittelung des Zuckergehaltes von mehr als 50proc. Lösungen bedient man sich der von STROHMER abgeleiteten allgemeinen Formel. Es bedeutet in nachstehender Tafel: *a* Gewichtsprocente Zucker; *b* specifisches Gewicht bei 17,5°; *c* Brechungsquotient bei 17,5°; *d* Differenz der Brechungsquotienten der Zuckerlösung und des Wassers zwischen 12,5 bis 22,5° C.

| *a* | *b* | *c* | *d* | *a* | *b* | *c* | *d* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,0040 | 1,3355 | 0,0024 | 26 | 1,1106 | 1,3703 | 0,0372 |
| 2 | 1,0080 | 1,3368 | 0,0037 | 27 | 1,1153 | 1,3719 | 0,0388 |
| 3 | 1,0120 | 1,3381 | 0,0050 | 28 | 1,1200 | 1,3734 | 0,0403 |
| 4 | 1,0160 | 1,3394 | 0,0063 | 29 | 1,1247 | 1,3750 | 0,0419 |
| 5 | 1,0200 | 1,3407 | 0,0076 | 30 | 1,1295 | 1,3765 | 0,0434 |
| 6 | 1,0240 | 1,3420 | 0,0089 | 31 | 1,1343 | 1,3781 | 0,0450 |
| 7 | 1,0281 | 1,3433 | 0,0102 | 32 | 1,1391 | 1,3797 | 0,0466 |
| 8 | 1,0322 | 1,3447 | 0,0116 | 33 | 1,1440 | 1,3812 | 0,0481 |
| 9 | 1,0363 | 1,3460 | 0,0129 | 34 | 1,1490 | 1,3829 | 0,0498 |
| 10 | 1,0404 | 1,3474 | 0,0143 | 35 | 1,1540 | 1,3845 | 0,0514 |
| 11 | 1,0446 | 1,3487 | 0,0156 | 36 | 1,1590 | 1,3862 | 0,0531 |
| 12 | 1,0488 | 1,3501 | 0,0170 | 37 | 1,1641 | 1,3878 | 0,0547 |
| 13 | 1,0530 | 1,3515 | 0,0184 | 38 | 1,1692 | 1,3895 | 0,0564 |
| 14 | 1,0572 | 1,3529 | 0,0198 | 39 | 1,1743 | 1,3912 | 0,0581 |
| 15 | 1,0614 | 1,3542 | 0,0211 | 40 | 1,1794 | 1,3928 | 0,0597 |
| 16 | 1,0657 | 1,3557 | 0,0226 | 41 | 1,1846 | 1,3946 | 0,0615 |
| 17 | 1,0700 | 1,3571 | 0,0240 | 42 | 1,1898 | 1,3963 | 0,0632 |
| 18 | 1,0744 | 1,3585 | 0,0254 | 43 | 1,1951 | 1,3980 | 0,0649 |
| 19 | 1,0788 | 1,3599 | 0,0268 | 44 | 1,2004 | 1,3997 | 0,0666 |
| 20 | 1,0832 | 1,3614 | 0,0283 | 45 | 1,2057 | 1,4015 | 0,0684 |
| 21 | 1,0877 | 1,3628 | 0,0297 | 46 | 1,2111 | 1,4032 | 0,0701 |
| 22 | 1,0922 | 1,3643 | 0,0312 | 47 | 1,2165 | 1,4050 | 0,0719 |
| 23 | 1,0967 | 1,3658 | 0,0327 | 48 | 1,2219 | 1,4068 | 0,0737 |
| 24 | 1,1013 | 1,3673 | 0,0342 | 49 | 1,2274 | 1,4086 | 0,0755 |
| 25 | 1,1059 | 1,3688 | 0,0357 | 50 | 1,2329 | 1,4105 | 0,0774 |

Inversionsmethode. Der quantitative Nachweis des Rohrzuckers kann auch durch Umwandlung desselben in Invertzucker, und Bestimmung des letzteren auf optischem Wege oder mittelst der Kupfermethoden, ausgeführt werden; auf alles hierüber schon weiter oben, bei der Besprechung des Invertzuckers Gesagte, sei an dieser Stelle nochmals besonders verwiesen. Womöglich sollen invertirte Zuckerlösungen stets sogleich nach ihrer Herstellung auch untersucht werden, da sie bei längerem Stehen leicht Veränderungen erleiden, und namentlich einen vorzüglichen Nährboden für Mikroorganismen aller Art darbieten (LADUREAU, A. a. 11, 404; HERZFELD, Z. 35, 967).

Die Darstellung invertirter Rohrzuckerlösungen zu analytischen Zwecken geschieht, wie bereits weiter oben erwähnt, hauptsächlich nach den Vorschriften von SOXHLET (J. pr. II, 21, 228), HERZFELD (Z. 38, 699 und 742) und BORNTRAEGER (Z. ang. 1892, 334; 1893, 600; 1894, 351). Die älteren Angaben von NIKOL (F. 14, 177), sowie die von BISHOP (Z. 38, 1054), und OMEIS (Centr. 89 b., 587), finden kaum mehr Anwendung; das Nämliche gilt von der Inversion mittelst Oxalsäure nach BRUNNER (Polyt. Centr. 1863, 561) und LANDOLT (1867), und mittelst Essigsäure nach JUNGFLEISCH und GRIMBERT (S. ind. 35, 13), denn Essigsäure ergiebt zwar an sich ein sehr reines Inversionsproduct, wird aber in Gegenwart schon ganz geringer Mengen Salze (auch von Acetaten) so gut wie unwirksam, und greift bei höherer Temperatur, z. B. schon bei 100°, den Invertzucker an (OST, B. 24, 1636). In gewissen Fällen, z. B. bei der Analyse von Süssweinen, lässt sich hingegen nach OMEIS (a. a. O.) die Inversion durch Diastase oder Invertin (nicht durch Emulsin) vortheilhaft anwenden: man bringt in einen 75 ccm-Kolben 50 ccm des Weines, lässt bei 40° mit 7 g Hefe 5 bis 10 Minuten lang stehen, setzt starken Alkohol zu, um Eintritt von Gährung zu verhindern, und untersucht dann die zu 75 ccm aufgefüllte, und mit Thonerdehydrat geklärte Lösung.

Die Bestimmung des Invertzuckers mittelst Kupferlösung geschieht, nach genauer Neutralisation der freien Säure durch Soda, gemäss einer der, bei der Beschreibung des Invertzuckers angegebenen Methoden. Hat man nach der Vorschrift HERZFELD's (Z. 38, 699) invertirt, so verdünnt man 50 ccm der Lösung (die in 100 ccm 13,024 g Rohrzucker in invertirtem Zustande enthält) auf 1 Liter, bringt 25 ccm hiervon (entsprechend 0,1628 g Substanz) in einen ERLENMEYER'schen Kolben, neutralisirt die vor-

handene freie Säure durch Zugabe von 25 ccm einer Lösung, die im Liter 1,7 g wasserfreie Soda enthält, versetzt mit 50 ccm FEHLING-SOXHLET'scher Lösung, und verfährt dann in bekannter Weise weiter. Bei drei Minuten Kochdauer ergeben nachstehende Werthe aus einer Tabelle von HERZFELD, PREUSS und GERKEN (Z. 38, 714) die Beziehung zwischen gefundenen mg Kupfer ($y$), und dem vorhandenen Invertzucker entprechenden mg Rohrzucker ($x$):

| $y$ | $x$ | $y$ | $x$ | $y$ | $x$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 80 | 40,5 | 140 | 70,4 | 200 | 101,4 |
| 90 | 45,4 | 150 | 75,5 | 210 | 106,7 |
| 100 | 50,3 | 160 | 80,6 | 220 | 112,2 |
| 110 | 55,3 | 170 | 85,7 | 230 | 117,5 |
| 120 | 60,2 | 180 | 91,0 | 240 | 122,9 |
| 130 | 65,3 | 190 | 96,2 | 250 | 128,4 |
| | | | | 260 | 133,9 |

Der, dem vorhandenen Invertzucker entsprechende procentische Rohrzuckergehalt ($x$), lässt sich, bei drei Minuten Kochdauer und Anwendung von 0,1628 g Substanz, wie folgt aus den gefundenen mg Kupfer ($y$) ableiten:

| $y$ | $x$ | $y$ | $x$ | $y$ | $x$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 80 | 24,87 | 150 | 46,36 | 220 | 68,87 |
| 90 | 27,89 | 160 | 49,50 | 230 | 72,19 |
| 100 | 30,93 | 170 | 52,67 | 240 | 75,50 |
| 110 | 33,97 | 180 | 55,87 | 250 | 78,85 |
| 120 | 37,01 | 190 | 59,07 | 260 | 82,27 |
| 130 | 40,11 | 200 | 62,30 | 266 | 84,32 |
| 140 | 43,22 | 210 | 65,56 | | |

Soll der Gehalt der invertirten Lösung auf optischem Wege ermittelt werden, so ist vor Allem festzuhalten, dass die Inversion unter genau, oder wenigstens unter möglichst gleichen Umständen erfolge (besonders was die Concentration betrifft), wie nachher die Polarisation, und dass bei letzterer die nämlichen Bedingungen eingehalten werden, die bei der Feststellung der optischen Constanten herrschten (GUBBE, Z. 34, 1345; HAMMERSCHMIDT, Z. 41, 157). Eine genaue Prüfung aller zu benutzenden Kölbchen, u. s. f., sowie des Polarisationsapparates und der Thermometer sollte nie unterlassen werden, da schon geringe Abweichungen erhebliche Differenzen herbeiführen können (AULARD, Z. 42, 752).

Die Inversionsconstante hat zuerst, wie bereits oben erwähnt, CLERGET bestimmt (A. ch. III, 26, 175), und fand, dass hundert

Graden Rechtsdrehung nach der Inversion 44° Linksdrehung bei 0° C., oder 44 —0,5 $t^0$ bei $t^0$ C. entsprechen; dass man, unter genauer Einhaltung der ursprünglichen CLERGET'schen Vorschrift, zu dieser Constante 144 gelangt, bestätigten auch CASAMAJOR (N. 44, 219; 45, 150), ROSS (Am. 6, 432), und CREYDT (D. Z. 13, 807). Bezeichnet man, nach CASAMAJOR, mit $D$ und $D'$ die Ablenkungen vor und nach der Inversion, so ist, falls reiner Zucker vorliegt, $D = 100^0$ und $D + D' = 144 - 0{,}5\, t^0$; ergiebt jedoch die directe Probe nicht 100°, und nennt man die corrigirte Probe $\delta$, so hat man

$$\frac{\delta}{D + D'} = \frac{100}{144 - 0{,}5\, t'} \text{ oder } \delta = (D + D') \cdot \frac{100}{144 - 0{,}5\, t}.$$

Berechnet man den Werth des Bruches $\frac{100}{144 - 0{,}5\, t}$ für jeden einzelnen Thermometergrad, so erhält man eine Tabelle, welche die Factoren angiebt, mit denen man $(D + D')$ zu multipliciren hat, um das wahre Resultat zu erhalten:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10° | 0,719 | 18° | 0,740 | 26° | 0,763 | 34° | 0,787 |
| 11° | 0,722 | 19° | 0,743 | 27° | 0,766 | 35° | 0,790 |
| 12° | 0,724 | 20° | 0,746 | 28° | 0,768 | 36° | 0,793 |
| 13° | 0,727 | 21° | 0,749 | 29° | 0,771 | 37° | 0,796 |
| 14° | 0,730 | 22° | 0,752 | 30° | 0,774 | 38° | 0,800 |
| 15° | 0,732 | 23° | 0,754 | 31° | 0,777 | 39° | 0,803 |
| 16° | 0,735 | 24° | 0,757 | 32° | 0,780 | 40° | 0,806 |
| 17° | 0,738 | 25° | 0,760 | 33° | 0,784 | 41° | 0,810 |

Beträgt z. B. die Ablenkung vor der Inversion + 90°, die nach der Inversion — 27°, und ist die Beobachtungstemperatur $t = 25^0$, so ergiebt sich $D + D' = 117$, und das richtige Resultat ist 117 × 0,760 = 88,9°.

REICHARDT und BITTMANN (Z. 32, 764), welche die CLERGET'sche Inversionsmethode von Neuem in die Praxis einführten, versetzten eine Lösung von 26,048 g Zucker zu 50 ccm mit 5 ccm 20 proc. Salzsäure, erwärmten 15 Minuten auf 67 bis 70° C., verdünnten auf 100 ccm, und polarisirten die genau mit Soda neutralisirte und hierauf mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung (oder auch, unter Benutzung gläserner, oder stark vergoldeter Messingröhren, direct die saure Lösung) genau bei 20°, mittelst eines, betreff Richtigkeit der linken Scalenseite überprüften Apparates; sie gelangten hierbei gleichfalls zur CLERGET'schen Constante 144, und dies muss, wie BORNTRAEGER (Z. 40, 887) mit Recht bemerkt, Wunder nehmen, wenn man die Mängel der

benutzten Methode betrachtet, die insbesondere WOLF (Ö. 15, 329) und HERZFELD (Z. 38, 699, 705, 742) klarlegten. Abgesehen nämlich von der hohen Concentration der Lösung während der Inversion, sind zwei erhebliche Fehlerquellen dadurch gegeben, dass die CLERGET'sche Lösung schliesslich das halbe französische Normalgewicht (8,175 g) in 55 ccm, die REICHARDT-BITTMANN'sche aber das halbe deutsche Normalgewicht (13,024 g) in 100 ccm enthält, und dass REICHARDT und BITTMANN den Einfluss der Salzsäure-Concentration unberücksichtigt liessen. CREYDT suchte dies zu verbessern (D. Z. 13, 582), indem er stets mit 5 ccm 38 proc. Salzsäure innerhalb 55 ccm Lösung arbeitete, und die veränderte Inversionsconstante 142,4 bei 0°, bezw. 132,4 bei 20° C., aufstellte; jedoch versäumte er, die zur völligen Inversion nöthige Zeit zu ermitteln, und arbeitete ebenfalls in zu concentrirter Lösung, wobei, wie HERZFELD, WOHL und DAMMÜLLER (Z. 38, 699), sowie BORNTRAEGER (Z. 40, 881) nachwiesen, Invertzucker zerstört, also ein zu niedriges Resultat gefunden wird.

Richtige Ergebnisse liefert die von HERZFELD (a. a. O.) ausgearbeitete, und bereits oben beschriebene Inversionsmethode; die schliesslich erhaltene Lösung soll sogleich im 200 mm-Rohre, das mit Wassermantel und Normalthermometer versehen ist, möglichst bei 20° C., an einem Instrumente mit geprüfter linker Scalenhälfte polarisirt werden. Zur Berechnung dient, wenn man nach HERZFELD's Vorschriften verfahren ist, die Formel $Z = \frac{100\ S}{142,66 - 0,5\,t}$, in der $S$ die Summe der Ablesungen vor und nach der Inversion bedeutet; durch Zusammenwirken der zulässigen Fehlerquellen bei der Drehungs- und Temperatur-Ablesung kann jedoch diese Formel bei chemisch reinem Zucker 0,2 Proc., und bei Rohrzuckern bis 0,4 Proc. und auch 0,5 Proc. Differenz ergeben (WOHL, Z. 38, 763; WOLF, Ö. 15, 329; LIPPMANN, Z. 36, 328 und D. Z. 13, 1323).

Der Einfluss der Temperatur lässt sich, nach HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 200), auch direct berücksichtigen, wenn man bedenkt, dass bei $t = 20°$ C. $S = 132,66$ und die durch je $\pm$ 1° C. verursachte Abweichung 0,5, demnach die Correctur (die über 20° zu addiren, unter 20° zu subtrahiren ist), für jeden Polarimetergrad von $S$ $\frac{0,5}{132,66} = 0,00376°$ beträgt; man hat demnach für die Polarisation der invertirten Lösung die allgemeine Formel:

$$J_{20} = J_t + 0,0038\ S\ (20 - t).$$

LACOMBE (Bl. Ass. 9, 328) hat die, den Beobachtungstemperaturen zwischen 0 bis 30° entsprechenden Constanten, von Grad zu Grad C. unmittelbar zu bestimmen gesucht, um auf diese Weise eine für alle Fälle brauchbare Tabelle zu erhalten, und alle Rechnungen zu vermeiden; seine Resultate, die er übrigens selbst als vorläufige bezeichnet, sind jedoch offenbar ungenau.

Die Constante 142,66 in der Formel $Z = \frac{100\ S}{142,66 - 0,5\ t}$ setzt voraus, dass das halbe Normalgewicht (13,024 g) Zucker zur Analyse angewandt wurde; ist dies nicht der Fall, arbeitet man aber im Uebrigen genau nach HERZFELD's Vorschrift, so hat man, gemäss der Formel $C = -31,78 - 0,0676\ g$, einzusetzen (bei $t = 20°$):

| für g Zucker in 100 ccm | Constante | für g Zucker in 100 ccm | Constante |
|---|---|---|---|
| 1 | 141,85 | 11 | 142,52 |
| 2 | 141,91 | 12 | 142,59 |
| 3 | 141,98 | 13 | 142,66 |
| 4 | 142,05 | 14 | 142,73 |
| 5 | 142,12 | 15 | 142,79 |
| 6 | 142,18 | 16 | 142,86 |
| 7 | 142,25 | 17 | 142,93 |
| 8 | 142,32 | 18 | 143,00 |
| 9 | 142,39 | 19 | 143,07 |
| 10 | 142,46 | 20 | 143,13 |

Fast dieselben Zahlen erhält man nach der Formel

$$C = -\left(31,84 + \frac{i}{20}\right),$$

in welcher $i$ die am Polarimeter abgelesenen Drehungsgrade der invertirten Lösung bezeichnet; setzt man in CLERGET's Formel $141,84 + \frac{i}{20}$ statt 142,66 ein, so lautet diese allgemein, d. h. mit der Correctur für Temperatur und Concentration versehen,

$$Z = \frac{P - S}{141,84 + \frac{i}{20} - 0,5\,t}$$

(HERZFELD, Z. 40, 194).

Nach HAMMERSCHMIDT (Z. 41, 157) lässt sich der Einfluss der Concentration besser als durch complicirte Formeln durch Hinzufügen der empirisch ermittelten Differenzen ausgleichen. Arbeitet man nach HERZFELD und setzt, bei $t = 20°$, den nach CLERGET

bestimmten Zucker $Z_{Cl} = \frac{100\,S}{132{,}66}$, so findet man, falls $Z_n$ in Procenten des Normalgewichtes $= 100$ ist, die Differenz $Z_{Cl} - Z_n = 0$, ferner für

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Z_n$ in Proc.: | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $Z_{Cl} - Z_n$: | 0,04 | 0,07 | 0,09 | 0,09 | 0,10 | 0,09 | 0,09 | 0,07 | 0,04. |

Das Maximum der Differenz liegt bei $Z_n = 50$ Proc., weil die (nur geringe) Zunahme der Drehung des Rohrzuckers, und die Abnahme der Drehung des Invertzuckers beide direct proportional der Concentration erfolgen. Ergiebt also z. B. das Normalgewicht einer annähernd 50proc. Zuckerlösung bei der directen Polarisation 52,65°, bei der nach CLERGET-HERZFELD 52,0°, so findet man in obiger Tabelle die Differenz 0,10, und hätte also als wahren Zuckergehalt 52,10° zu setzen. Wollte man aber nach anderen als den HERZFELD'schen Bedingungen arbeiten, z. B. 26,048 g mit 70 ccm Wasser und 100 ccm der Salzsäure 15 bis 20 Minuten bei nur 50° invertiren, wobei + 100° in — 35,04° bei 20° C. übergeht, so hätte man, für $Z_{Cl} = \frac{100\,S}{135{,}04}$, bei

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Z_n$ in Proc.: | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| $Z_{Cl} - Z_n$: | 0,10 | 0,17 | 0,24 | 0,27 | 0,28 | 0,27 | 0,24 | 0,18 | 0,10. |

und der richtige Werth in obigem Beispiele ergäbe sich zu 52,0 + 0,28 = 52,28°.

Einen Weg zur vollständigen Elimination des Einflusses der Concentration hat GUBBE angedeutet (Z. 34, 1345): Bezeichnet man mit $D$ die Differenz der Ablesungen vor und nach der Inversion (bei 200 mm Rohrlänge und bei 20° C.), und mit $z$ die Zuckermenge in 100 ccm Lösung, so hat man nicht die einfache Beziehung $D = a.z$, sondern, wegen des Einflusses der Concentration, die verwickeltere $D = a.z + b.z^2$. Nun ist für Rohrzucker, nach SCHMITZ, $\alpha_D^{20} = 66{,}541 - 0{,}008415\,c$, und für Invertzucker, nach GUBBE, $\alpha_D^{20} = -(19{,}657 + 0{,}03611).c$, so dass 19 g Rohrzucker in 100 ccm die Ablenkung + 25,221°, und 20 g Invertzucker, d. i. die entsprechende Menge, in 100 ccm die Ablenkung — 8,152° ergeben. Setzt man also $Z' = 19$, so ist $D' = 25{,}221 + 8{,}152 = 33{,}373°$, setzt man $Z'' = 9{,}5$, so ist $D'' = 12{,}625 + 4{,}404 = 16{,}629°$, und aus den Gleichungen $D' = a z' + b z'^2$ und $D'' = a z'' + b z''^2$ findet man als Werthe für $a$ und $b$: $D = 1{,}7444\,z + 0{,}0006376\,z^2$. Hat man nun eine Differenz $\varDelta$ beobachtet, so ist die in 100 ccm gelöste Zuckermenge

$$z = -\frac{a}{2b} + \sqrt{\frac{\Delta}{b} + \left(\frac{a}{2b}\right)^2} = -1369,10$$
$$+ \sqrt{\frac{\Delta}{0,00063706} + 1369,1^2}.$$

Auch lässt sich, wenn man stets 19 g des zu untersuchenden Zuckers in 100 ccm löst, direct die Zuckermenge $x$ in Procenten des Gewichtes ermitteln, denn da $z = \frac{19}{100} \cdot x$ ist, hat man

$$D = \frac{19}{100} \cdot a \cdot x + \left(\frac{19}{100}\right)^2 \cdot b \cdot x^2 = 0,33413\,x + 0,000023\,x^2,$$

$$\text{demnach } x = -7205 + \sqrt{\frac{\Delta . 1000000}{23} + 7205^2}.$$

Aus dieser Formel berechnet sich z. B. für $\Delta = 16,6865$, d. i. für die Hälfte der 100° entsprechenden Drehungsverminderung, richtig $x = 50,17$ Proc.

Eine Verallgemeinerung der Inversionsmethode versuchte Hammerschmidt (Z. 40, 465), indem er prüfte, in welcher Abhängigkeit die Factoren einer vollständigen Inversion, nämlich Gehalt der Lösung an Zucker und Säure, Temperatur, und Reactionsdauer, von einander stehen, und wie aus je dreien derselben der vierte berechnet werden könne. Die Zunahme der Inversionsgeschwindigkeit, für Lösungen von 13,024 g Zucker und wachsender Menge 38 proc. Salzsäure (5, 10, 15, 20 ccm) in 100 ccm, bei steigender Temperatur, ergiebt sich aus der folgenden Tabelle:

| Temp. | 5 ccm | 10 ccm | 15 ccm | 20 ccm |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,70 | 1,64 | 3,41 | 6,42 |
| 10 | 3,3 | 8,0 | 16,5 | 30,4 |
| 15 | 7,4 | 16,9 | 35,1 | 64,4 |
| 20 | 15,8 | 36,1 | 74,9 | 137,7 |
| 25 | 32,3 | 73,0 | 153,1 | 281,3 |
| 30 | 64,8 | 145,6 | 302,4 | 555,0 |
| 35 | 129,2 | 295,1 | 612,0 | 1124,0 |
| 40 | 251,1 | 573,6 | 1190,0 | 2186,0 |
| 50 | 894,6 | 2043,0 | 4327,0 | 7785,0 |
| 60 | 2943,0 | 6722,0 | 13940,0 | 25500,0 |
| 70 | 8953,0 | 20540,0 | 42410,0 | 78100,0 |
| 80 | 25120,0 | 57440,0 | 150000,0 | 218900,0 |
| 90 | 65200,0 | 148900,0 | 308800,0 | 567500,0 |
| 100 | 154200,0 | 352100,0 | 730200,0 | 1341000,0 |

Nachstehende Tafel enthält die in Minuten ausgedrückte Zeitdauer für die, bei steigender Temperatur erfolgende vollständige Inversion von Lösungen mit 13,024 g Zucker und wachsender Salzsäuremenge (5, 10, 15, 20 ccm) zu 100 ccm:

| Temp. | 5 ccm | 10 ccm | 15 ccm | 20 ccm |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 62740 | 27480 | 13250 | 7046 |
| 10 | 13540 | 5663 | 2730 | 1486 |
| 15 | 6105 | 2673 | 1289 | 701,5 |
| 20 | 2853 | 1250 | 602,4 | 327,8 |
| 25 | 1397 | 611,5 | 294,9 | 160,5 |
| 30 | 697,2 | 310,6 | 149,4 | 81,4 |
| 35 | 349,4 | 153,0 | 73,8 | 40,2 |
| 40 | 179,8 | 78,7 | 38,0 | 20,7 |
| 50 | 50,5 | 22,1 | 10,6 | 5,8 |
| 60 | 15,3 | 5,3 | 3,2 | 1,8 |
| 70 | 5,1 | 2,2 | 1,1 | 0,6 |
| 80 | 1,8 | 0,78 | 0,30 | 0,21 |
| 90 | 0,69 | 0,30 | 0,14 | 0,08 |
| 100 | 0,29 | 0,10 | 0,06 | 0,03 |

Die Abhängigkeit der Inversionsgeschwindigkeit $g$ (bei 25°) vom Procentgehalte $p$ des Lösungsmittels an Salzsäure, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

| $p$ | $g$ | $p$ | $g$ |
|---|---|---|---|
| $p =$ 0,0 | $g =$ 0 | $p =$ 5,0 | $g =$ 74 |
| 0,5 | 5 | 5,5 | 89 |
| 1,0 | 11 | 6,0 | 102 |
| 1,5 | 18 | 6,5 | 117 |
| 2,0 | 25 | 7,0 | 135 |
| 2,5 | 32 | 7,5 | 160 |
| 3,0 | 39 | 8,0 | 180 |
| 3,5 | 46 | 8,5 | 203 |
| 4,0 | 54 | 9,0 | 230 |
| 4,5 | 64 | 9,5 | 265 |
| | | 10,0 | 310 |

Für die Constante $J$ der Linksdrehung ergeben sich bei Anwendung verschiedener Säuremengen nachstehende Zahlen (bei $t = 20^0$):

| Säure in 100 ccm: | 5 ccm | 10 ccm | 15 ccm | 20 ccm |
|---|---|---|---|---|
| $J$ für 26,048 g: | — 34,00 | — 35,04 | — 35,95 | — 36,80 |
| $J$ für 13,024 g: | — 33,00 | — 34,12 | — 35,15 | — 36,03 |

Den entsprechenden Werth von $J$ setzt man in die Formel

$$Z = \frac{100\,S}{110 - J - 0{,}5\,t}$$

ein; hat man nicht bei 20° beobachtet, so bedient man sich der Correcturformel

$$J_{20} = J_t + K.S.(20 - t);$$

bei der Arbeit nach HERZFELD's Vorschrift ist $K = 0{,}0038$, bei abweichender Concentration und Säuremenge aber

$$K = \frac{0{,}5}{100 - J},$$

worin $J$ die Linksdrehung des invertirten ganzen Normalgewichtes Zucker bedeutet. Tabellen zu dieser Formel, welche die Werthe für $S$ von 5 bis 134, und für $(20 - t)$ von 1 bis 9 enthalten, und Umrechnungen ersparen, hat BAUMANN aufgestellt (Ö. 20, 965).

Ein von der CLERGET'schen Methode und ihren Modificationen gänzlich abweichendes Inversionsverfahren hat HARPERATH vorgeschlagen (Chz. 10, 272). Man soll das doppelte Normalgewicht (52,096 g) zu 200 ccm lösen und 50 ccm hiervon direct polarisiren; 100 weitere ccm dampft man am Wasserbade bei 80 bis 85° in einer flachen, 100 bis 130 ccm fassenden Porcellanschale zu 50 ccm ein, erhitzt auf freier Flamme unter starkem Umrühren rasch bis eben zum Sieden, giebt dicht vor Eintritt desselben 6 ccm einer noch heissen Mischung von 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thle. Wasser zu, bringt nach höchstens einer Minute rasch in ein 100 ccm-Kölbchen, neutralisirt, kühlt sofort auf 17,5° ab, füllt zu 100 ccm auf und polarisirt. Die Behauptung, dass diese Methode ebenso rasch und genau sei, als die sonst allgemein übliche, ist noch von Niemandem auf ihre Richtigkeit geprüft worden.

Gegen die Zulässigkeit der Inversionsverfahren im Allgemeinen könnte der Einwand erhoben werden, dass die hydrolytische Spaltung des Rohrzuckers (wie auch die anderer Di- und Polysaccharide) kein einfacher Vorgang erster Ordnung sei, indem neben der invertirenden Wirkung der Säure zugleich auch eine revertirende statthabe, welche aus den einfachen Monosen höhere Complexe dextrinartiger Natur rückbilde. In der That hat bekanntlich WOHL (B. 23, 2084) gezeigt, dass z. B. bei der Einwirkung sehr verdünnter Salzsäure auf concentrirte Rohrzuckerlösung, das Drehungs- und Reductions-Vermögen des entstandenen Invertzuckers, je nach Dauer und Höhe des Erhitzens, Concentration, und Menge der Säure variirt, bei zunehmender Säuremenge eine deutliche Abnahme erfährt, u. s. f.; da bei nochmaliger Behandlung des Reactionsproductes nach CLERGET, also

in verdünnter Lösung, die für reinen Invertzucker berechnete Linksdrehung fast, das Reductionsvermögen aber völlig wiederhergestellt wird, so handelt es sich hierbei offenbar um Condensationsproducte, die unter dem Einflusse der Säure entstehen, und zwar hauptsächlich aus der Fruktose. Dieses Verhalten in verdünnter Lösung zeigt aber zugleich, dass in solchen Lösungen, — die für die analytische Praxis allein in Betracht kommen —, die Reversion eine nur sehr geringe ist; stellt daher auch im Allgemeinen die Veränderung des Drehungs- und Reductions-Vermögens bei der Inversion kein völlig strenges Maass der letzteren dar, sondern ergiebt nur die Differenz zwischen Inversion und Reversion, so sind doch beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen messbare Störungen nicht zu erwarten (Wohl, a. a. O.; Ostwald, Z. Ph. 6, 382). Ueberdies schreitet gerade beim Rohrzucker die Reversion, auch wo sie sich bemerklich macht, nur sehr langsam, und nicht proportional der Menge des gebildeten Invertzuckers fort; der Punkt, an dem die in der Zeiteinheit erfolgende weitere Inversion von der Wirkung der Reversion gerade ausgeglichen wird, ist durch das Maximum der Linksdrehung und des Reductionsvermögens charakterisirt, welches zugleich das Vorhandensein des unter den gegebenen Umständen erreichbaren Maximums an unverändertem Invertzucker beweist.

Hat man die Menge des Rohrzuckers in unreinen Lösungen zu bestimmen, z. B. in Syrupen und Melassen, so ist, auch wenn diese nicht zugleich Invertzucker, Raffinose und dergleichen enthalten, naturgemäss die Inversionsmethode eigentlich ausgeschlossen; dass sie in der Praxis dennoch angewandt wird, beruht auf der Voraussetzung, dass sich die Erniedrigung der Rotation des Invertzuckers durch den Wasser-, und die Erhöhung derselben durch den Salzgehalt der Substanz annähernd aufheben können (Herzfeld, Z. 38, 699; Hammerschmidt, Z. 41, 157). Zur Controle der Resultate empfiehlt es sich hierbei, in der invertirten Lösung den Gesammtgehalt an Zucker auf gewichtsanalytischem Wege, mittelst der für drei Minuten Kochdauer aufgestellten Tabelle zu bestimmen, und auf Rohrzucker umzurechnen; man füllt hierzu 50 ccm von den 100 ccm, die zur Polarisation gedient haben, zu 1 Liter auf, neutralisirt davon 25 ccm (= 0,1628 g Substanz) mit 25 ccm einer Sodalösung, die 1,7 g wasserfreie Soda im Liter enthält, und verfährt dann weiter nach Soxhlet.

Syrupe und Melassen erfordern häufig die Anwendung eines Klär- und Entfärbungsmittels, als welches man hauptsächlich

reine trockene Blutkohle und Bleiessig zu benutzen pflegt. Für erstere hat man die, bei Mengen von 0,5 bis 3 g in Betracht kommende Absorptionszahl, durch Vorversuche zu bestimmen; sie ist in der Regel sehr gering, namentlich in saurer Lösung (BAUER, Z. 38, 1066; Z. ang. 1, 385). Das Volum von 3 g Blutkohle ist nach KOYDL (Ö. 20, 700) 1,95 ccm, und man kann daher zweckmässigerweise Kölbchen mit zwei Marken, bei 100 und bei 101,95 ccm benutzen, und die Kohle gleich bei der Inversion zusetzen. Eine Klärung mit Bleiessig ist selbstverständlich nur vor der Inversion zulässig (GANTENBERG, Chz. 11, 953; BURKHARD, Chz. 11, 1042; HERLES, Z. B. 12, 381 und Z. 38, 980; HERZFELD, Z. 38, 699), und soll sich jedenfalls auf die möglichst kleinste Menge beschränken. Verbleibt ein geringer Ueberschuss Bleiessig, so wird er entweder beim Zusatze von Salzsäure ausgefällt, — was bei Anwendung von 5 ccm 38proc. Salzsäure das Resultat der Inversion nachweislich nicht beeinträchtigt (HERLES, a. a. O.) —, oder man beseitigt ihn mittelst wässeriger schwefliger Säure vom spec. Gew. 1,030 bis 1,040 (PELLET, Bl. Ass. 8, 623); verbleibt aber ein grösserer Ueberschuss, so entbleit man entweder mittelst Sodalösung, oder, was nach HERZFELD (a. a. O.), STROHMER und CECH (Ö. 17, 747), sowie nach BORNTRAEGER (Z. ang. 1894, 554) weit zweckmässiger ist, mit gesättigter Natriumsulfatlösung, oder, nach BORNTRAEGER (Z. ang. 1894, 521) mittelst Dinatriumphosphat, oder endlich mittelst wässeriger schwefliger Säure, die sich vortheilhaft auch durch concentrirte Natriumsulfitlösung ersetzen lassen soll (PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 873); die beiden letztgenannten Mittel wirken gleichzeitig kräftig entfärbend. Wird bei der Inversionspolarisation mit Bleiessig geklärt, so soll man nach PELLET (a. a. O.) auch bei der directen Polarisation ebenso verfahren: man versetzt mit Bleiessig bis keine Fällung mehr erfolgt, entbleit mit Soda, oder besser mit wässeriger schwefliger Säure, und stellt die Drehung ebenfalls direct in der schwach sauren Lösung fest. Zu beachten ist, dass schon der kleinste Ueberschuss von Soda, beim längeren Stehen, oder beim Erwärmen concentrirterer Invertzuckerlösungen, zersetzend wirkt, dass diese daher, falls Soda zur Ausfällung des Bleies gedient hat, möglichst rasch untersucht werden sollen (BORNTRAEGER, Z. ang. 1894, 1034).

WOLF (Ö. 17, 276) hat an Stelle des Bleiessigs Chlorblei zu nehmen vorgeschlagen, das die in Syrupen und Melassen enthaltenen fremden Substanzen und Farbstoffe grösstentheils nieder-

schlägt, und die Drehung des Invertzuckers nicht merklich beeinflusst. HERLES (Z. B. 13, 559; 14, 343) erhielt jedoch mit Chlorblei, sowie mit neutralem Bleinitrat, keine guten Resultate, fand hingegen im basischen Bleinitrat eine gleichzeitig klärende und auf das Kräftigste entfärbende Substanz, welche auch noch den Vorzug hat unlöslich zu sein, und daher weder die Invertzuckerlösung mit Bleisalzen anreichert, noch deren Rotation verändert. Zur Darstellung des basischen Bleinitrates löst man einerseits 90 g Natronhydrat, andererseits 1000 g neutrales Bleinitrat in je 2 Litern Wasser, mischt die Lösungen, wäscht das ausfallende basische Nitrat völlig aus, und rührt es mit Wasser zu einer entsprechend dichten Milch an; man kann es aber auch erst innerhalb der Zuckerlösung, die jedoch nicht alkalisch sein darf, durch Zusatz der Lösungen von Natronhydrat und neutralem Bleinitrat bilden. Das, gemäss der Gleichung

$$2\,Pb(NO_3)_2 + 2\,NaOH = Pb(NO_3)_2 . Pb(OH)_2 + 2\,NaNO_3$$

entstehende Alkalinitrat erhöht dabei aber das Drehungsvermögen des Invertzuckers, und man hat sich demgemäss. bei $t = 20^0$, der veränderten Formel

$$Z = \frac{100\ S}{143{,}5 - 0{,}5\,t}$$

zu bedienen; auch STIFT (Ö. 20, 548) bestätigte diese Constante, und ebenso HERZFELD (Z. 40, 194), der jedoch darauf aufmerksam macht, dass das Klärmittel vorsichtig zu handhaben, und namentlich die Natronlauge nicht im Ueberschusse, und am besten nur tropfenweise beizufügen sei, falls nicht Zucker mit niedergerissen werden soll.

Untersucht man Syrupe oder Melassen nach CLERGET-HERZFELD, so ist, bei Anwendung des halben Normalgewichtes (13,024 g) Substanz, die Constante 142,66 beizubehalten, da die Einwirkung der Säuremenge durch die Gegenwart der Nichtzuckerstoffe (namentlich der Salze), welche die Linksdrehung des Invertzuckers erhöhen, erfahrungsgemäss ausgeglichen wird; brächte man jedoch z. B. nur ein Viertel Normalgewicht (6,512 g) Substanz in Lösung, so würde der Einfluss der Verdünnung schon überwiegen, und man hätte die, dem Mittelwerthe zwischen 6 und 7 g Substanz entsprechende Constante 142,22 zu wählen (WOHL. Z. 38, 763).

KOYDL (Ö. 20, 700) empfiehlt, bei der Analyse von Syrupen und Melassen die CLERGET-HERZFELD'sche Methode dahin abzu-

ändern, dass man nicht das halbe Normalgewicht Substanz zu 75 ccm zu lösen beginne, sondern zunächst jenes berechnete Gewicht auf 250 ccm bringe, welches nöthig ist, um in 75 ccm Lösung das halbe Normalgewicht Trockensubstanz zu haben. Ein solches Verfahren ist stets und für alle Producte anwendbar, und erlaubt alle Polarisationen mittelst der nämlichen Lösung auszuführen; ferner heben sich gerade bei Anwendung von 13,024 g Trockensubstanz, nicht aber bei jener von 13,024 g Substanz, der erhöhende Einfluss der Salze auf die Drehung des Invertzuckers, und der erniedrigende des Wassergehaltes auf, während bei jeder weiteren Verdünnung der Einfluss der letzteren schon vorherrscht. Setzt man für reinen Zucker bei $t = 20^0$ die Constante $C = 32{,}66^0$, so findet man, bei Befolgung dieser Arbeitsweise, für Lösungen von über 85 Reinheit den Mittelwerth $C = 32{,}67^0$, und für solche von unter 85 Reinheit $C = 32{,}73^0$; der organische optisch-inactive Nichtzucker der Syrupe und Melassen verändert nachweislich diese Constanten nicht; für Salzgehalte von 1 bis 25 Proc. der Trockensubstanz hat Koydl eine besondere Tabelle entworfen, welche für Reinheiten von 40 bis 95 die Constanten bei $t = 20^0$ angiebt, doch erweist sich eine jedesmalige Berücksichtigung der Differenzen als für die Praxis unnöthig.

Andere Methoden. Neben den bisher erörterten Methoden sind noch eine Reihe anderer Bestimmungsarten des Zuckers empfohlen worden, welche hier nur kurz erwähnt seien, da sie theils bloss beschränkte Anwendung fanden, theils überhaupt lediglich historisches Interesse bieten.

Dubrunfaut schlug vor (S. ind. 4, 203), die zunächst invertirte Zuckerlösung durch ein bis zwei Minuten langes Kochen mit titrirter Alkali- oder Zuckerkalklösung bei 100° zu zersetzen, den durch die entstehenden Säuren nicht neutralisirten Theil des Alkalis oder Kalkes mit Normalsäure zurückzutitriren, und je 14,1 g Soda als 100 g invertirten Zucker entsprechend zu rechnen; Dubrunfaut und Leplay erkannten jedoch später selbst, dass die Reaction von der Concentration und der Kochdauer abhängig sei, und man daher ganz unregelmässige Zahlen erhalte. — Dubrunfaut versuchte hierauf den Zucker als Baryumsaccharat auszufällen, und gab an, auf diesem Wege gute Resultate erzielt zu haben; Wachtel (Ö. 22, 138) und Leplay (Bl. Ass. 3, 171) fanden dies jedoch weder für wässerige noch für alkoholische Lösungen bestätigt. — Péligot (C. r. 32, 337) bestimmte die Aufnahmefähigkeit der Zuckerlösungen für Kalk; man betrachtete

6,5 Thle., später (GROUVEN, Z. 10, 50) 7 Thle. Aetzkalk als 45 Thln. Rohrzucker äquivalent.

Nach RIFFARD (C. r. 77, 1103) sollte die Quantität Zucker, welche die Fällung einer gewissen Menge Eisen durch Ammoniak hindert, eine Constante sein, nämlich für je 1 g Eisenchlorid 25,87 g Saccharose betragen. — MAUMENÉ (C. r. 30, 314) rieth, je 1 Thl. Zucker mit 30 bis 40 Thln. Zinnchlorür abzudampfen, den auf 130° erhitzten Rückstand mit stark angesäuertem Wasser auszuziehen, und 100 Thle. des zurückbleibenden reinen Caramelins als aus 158,33 Thln. Zucker entstanden zu betrachten. — JONES (N. 27, 948) bestimmte den Zucker durch Titration in verdünnter Lösung mit durch Schwefelsäure angesäuertem $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganat; in etwas abgeänderter Gestalt hat KARCZ dieses Verfahren wieder aufgenommen (Ö. 20, 698). — Auch colorimetrische Methoden, z. B. unter Benutzung von α-Naphtol, sind vorgeschlagen worden; ferner empfahl SCHWARTZKOPFF (N. Z. 29, 3) sein oben erwähntes Verfahren auch zu quantitativen Zwecken zu benutzen, indem man Zahl, Stärke und Färbung der Caramelringe mit den, an gewissen Normalmustern erhaltenen vergleicht.

Auf physikalischer Grundlage, nämlich auf Messung der beim Invertiren eintretenden Contraction, beruhte das Verfahren CHANCEL's (C. r. 74, 357). Die Schwingungsdauer eines Pendels oder einer Magnetnadel in Zuckerlösungen, das Transpirationsvermögen, und die mittelst des Tropfengewichtes bestimmte Capillaritätsconstante, versuchten SCHEIBLER (Z. 22, 297), und die letztere auch LANDOLT (Z. 34, 732) vergeblich analytischen Bestrebungen dienstbar zu machen. — FARKAC (Ö. 4, 384) wollte den Gehalt einer Zuckerlösung durch den Widerstand messen, welchen sie dem Durchgange eines elektrischen Stromes von bekannter Stärke entgegensetzt, doch sind seine Angaben schwer begreiflich, da doch Zucker überhaupt ein Nichtelektrolyt ist. Auf diese Eigenschaft desselben gründen sich sogar umgekehrt Methoden von REICHERT (F. 28, 1) und von ARRHENIUS (Z. Ph. 9, 487) zur Bestimmung des Aschengehaltes von Zuckerlösungen aus ihrem elektrischen Leitungsvermögen, unter Berücksichtigung der durch die Anwesenheit des Zuckers veränderten Viscosität der Flüssigkeiten; in ihrer jetzigen Form ermangeln übrigens diese Verfahren noch genügender Einfachheit und Zuverlässigkeit (LANDOLT, Z. 39, 638 FOCK, Z. 39, 710).

### c) Rohrzucker neben Glykose.

Zur Erkennung grösserer Mengen Glykose neben Rohrzucker, z. B. in den aus Rohrzucker und krystallisirtem oder krystallinischem Stärkezucker dargestellten Gemischen, die zeitweilig am nordamerikanischen Markte aufzutauchen pflegten, bringt man nach CASAMAJOR (Z. 32, 713) gleiche Mengen des zu untersuchenden und eines vollkommen reinen Zuckers in zwei gleich grosse Bechergläser, feuchtet beide mit einer geringen Menge Wasser gleichmässig an, mischt sorgfältig, und stellt in ein heisses Wasserbad ein; nach zehn Minuten erscheint der reine Zucker gleichmässig nass und syrupös, während der verfälschte eine klebrige, breiige, dicke Masse bildet.

Der qualitative Nachweis kleinerer Mengen Glykose neben Rohrzucker kann nach allen den bei der Beschreibung des Traubenzuckers erwähnten Verfahren geschehen, insoferne durch dieselben nicht gleichzeitig auch die Saccharose chemisch angegriffen wird. Als besonders empfindlich empfiehlt GAVALOVSKI die Reaction mit kalter Kupferammoniumtartratlösung, SIEBEN (Z. 34, 837) die mit BARFOËDS essigsaurer Kupferacetatlösung, LINDO (Z. 28, 1067) seine Brucinreaction, und MAUMENÉ die Braunfärbung, die beim Erhitzen einer etwa 25 proc. Lösung des fraglichen Zuckers mit einigen Tropfen Silbernitratlösung eintritt. Nach HERZFELD (N. Z. 3, 165) scheidet eine vollkommen neutrale Lösung von Seignettesalz und basisch kohlensaurem Kupfer (das man durch Fällen von Kupfersulfat mit Soda erhält), beim Kochen mit reinen Zuckerlösungen keinerlei Niederschlag ab, während bei gleichzeitiger Anwesenheit auch nur geringer Mengen Traubenzucker Kupferoxydulhydrat ausfällt.

In der Praxis dient indessen zum qualitativen Nachweise von Glykose neben Saccharose fast ausschliesslich die FEHLING'sche Lösung, wobei man annimmt, dass diese stets nur vom Traubenzucker, nicht aber vom Rohrzucker reducirt werde. Diese Voraussetzung trifft aber keineswegs für alle Fälle zu, denn obwohl es richtig ist, dass dem Rohrzucker an sich reducirende Eigenschaften nicht zukommen, so können doch solche, infolge beginnender Zersetzungen oder secundärer Reactionen, deutlich zu Tage treten. Umstände, die in diesem Sinne wirken, sind z. B. lange andauerndes Erwärmen, und zwar schon bei 60 bis 70° (TOLLENS, Z. 32, 714), zu hohe Concentration der Lösung, zu

grosser Ueberschuss derselben, und zu starkes Erhitzen (PAULY, Z. 35, 633; LIPPMANN, Z. 35, 642; HERZFELD, Z. 35, 643), zu grosse Verdünnung der Kupferlösung (DEGENER und SCHWEITZER, Z. 36, 183), unvollständige Mischung der Zucker- und der Kupferlösung, sowie ungleichmässiges Anwärmen der Mischung (LIPPMANN, Z. 37, 67), u. s. f. In allen diesen Beziehungen ist daher grösste Vorsicht geboten, und die Anwesenheit von Glykose, namentlich von kleinen Mengen derselben, ist nur dann mit Bestimmtheit zu behaupten, wenn Controlversuche mit reiner Saccharose unter den nämlichen Versuchsbedingungen bewiesen haben, dass letztere richtig gewählt sind, also keine Abscheidung von Kupferoxydul durch Nebenreactionen begünstigen.

Die quantitative Bestimmung von Glykose neben Rohrzucker mittelst FEHLING'scher Lösung ist nach den älteren Methoden nicht möglich, da bei Ueberschuss von Alkali auch die Saccharose etwas reducirend wirkt (SCHEIBLER, Z. 19, 386; MAUMENÉ, J. fabr. 27, 29; FELTZ, Z. 23, 36), ferner ein Theil derselben zerstört werden kann (FELTZ, S. ind. 3, 7; Z. 23, 668; LOISEAU, C. r. 1873, 36), und endlich nach SCHEIBLER (B. 5, 928) das ganze Resultat lediglich davon abhängt, mit welcher Schnelligkeit die Operation vorgenommen wird. Dagegen kann man, nach SOXHLET, bei Anwendung seiner Methode die Bestimmung der Glykose auch neben Rohrzucker ausführen, weil die Lösungen nur kurze Zeit auf einander einwirken, und das Kupfer durch den rasch reducirenden Traubenzucker aus der Lösung weggeschafft wird, bevor die Einwirkung auf die Saccharose beginnen kann; bei sehr kleinen Mengen (nur wenigen Zehnteln) Glykose werden jedoch die Ergebnisse unsicher (HERZFELD, Z. 35, 632). Auch EISSFELDT und FOLLENIUS (Z. 27, 727) geben an, man könne in Lösungen, die bis 20 Proc. Rohrzucker neben Glykose enthalten, mittelst Kupferlösung, in der höchstens 1 Proc. Alkali vorhanden sei, bei nicht mehr als viertelstündigem Kochen, vollkommen genaue Resultate erhalten, da unter diesen Bedingungen die Saccharose ganz unverändert bleibe.

Die von SACHSSE vorgeschlagene Bestimmungsweise, die Saccharose zu invertiren, den Gesammtgehalt der Lösung an reducirendem Zucker mit FEHLING'scher Flüssigkeit, und den Glykosegehalt mit seiner Quecksilberlösung zu ermitteln, und hieraus auf die vorhanden gewesenen Mengen Glykose und Invertzucker zu schliessen, liefert nach STROHMER u. KLAUSS (Ö. 6, 619) schlechte Resultate, weil die stark alkalische Quecksilberlösung die Saccha-

rose sehr rasch angreift; befriedigendere Zahlen erhält man bei Anwendung der, von HEINRICH empfohlenen Jodquecksilberlösung, welche im Liter nur 10 g Aetzkali enthält.

Methoden zur Bestimmung von Glykose neben Rohrzucker aus dem Drehungs- oder aus dem Reductions-Vermögen der Lösung vor und nach der Inversion sind jedenfalls möglich (LANDOLT, B. 21, 196; LÉGIER, Bl. Ass. 8, 20), zur Zeit jedoch nicht genügend ausgearbeitet. Das Nämliche gilt von WINTER's, auf die verschiedene Löslichkeit der Bleiverbindungen gegründeten Fällungsverfahren (Z. 38, 783), sowie von den Gährungsverfahren, die auf Benutzung gewisser, nur den Traubenzucker, nicht aber den Rohrzucker assimilirender Mikroorganismen beruhen, z. B. mancher Mucor-Arten (HANSEN, Centr. 88, 1391; GAYON, Bl. II, 31, 139).

Nach KJELDAHL (Ö. 10, 879), sowie nach O'SULLIVAN und THOMPSON (N. 62, 280), lässt sich Rohrzucker neben Glykose vortheilhaft mittelst Invertin bestimmen. Nachdem man die Rotation $\alpha$ und das Reductionsvermögen $k$ der ursprünglichen Flüssigkeit ermittelt hat, versetzt man einen aliquoten Theil derselben, z. B. 50 ccm, mit einigen ccm Hefenauszug (oder mit einem Gemische reiner Hefe und etwas alkoholischer Thymollösung, welche die Gährung verhindert, auf das Invertin jedoch nicht einwirkt), hält vier Stunden auf 52 bis 55°, bringt hierauf das Volumen der Lösung auf 100 ccm, filtrirt, und stellt, unter denselben Umständen wie anfangs, abermals die Rotation $\alpha'$ und das Reductionsvermögen $k'$ fest, indem man beide auf das ursprüngliche Volumen bezieht. Aus der Abnahme des Drehungs-, und aus der Zunahme des Reductions-Vermögens lässt sich der Gehalt an Rohrzucker berechnen, und zwar soll man auf beide Weisen eine und dieselbe Zahl erhalten; doch sind schon geringe Beobachtungsfehler von erheblichem Einflusse.

### d) Rohrzucker neben Invertzucker.

Alles über den qualitativen Nachweis des Traubenzuckers neben Saccharose Gesagte, gilt auch für jenen des Invertzuckers und angesichts der Wichtigkeit, die derartigen Bestimmungen häufig in der analytischen Praxis zukommt, ist auch hier zur grössten Vorsicht bei Anstellung und Deutung der Versuche zu mahnen, um so mehr, als neben den weiter oben genannten, noch neue Fehlerquellen zu berücksichtigen sind.

Zunächst ist zu bemerken, dass der qualitative (und noch mehr der quantitative) Nachweis des Invertzuckers keineswegs identisch mit dem reducirender Substanz überhaupt ist, und dass daher die Bestimmung des ganzen vorhandenen Reductionsvermögens einer Lösung durchaus nicht einer solchen ihres wirklichen Invertzuckergehaltes gleichzukommen braucht. Häufig wird ausdrücklich nur nach letzterem gefragt, z. B. bei der Werthbemessung der Rohrzucker, häufig aber muss auch das gesammte Reductionsvermögen berücksichtigt werden, z. B. bei der Untersuchung in mehr oder minder weitgehender Zersetzung begriffener Producte oder Zwischenproducte der Fabrikation. Aus dem in der Praxis vielfach üblichen Verfahren, z. B. jede beliebige Ausscheidung aus FEHLING'scher Lösung ohne Weiteres als von Invertzucker herrührend anzusehen, oder auf solchen zu berechnen, darf daher keinesfalls die stillschweigende Folgerung gezogen werden, es habe sich in allen diesen Fällen auch wirklich um Invertzucker, oder nur um Invertzucker gehandelt.

Zu den Bestandtheilen der Rübensäfte, Rohrzucker, Syrupe, Melassen, u. s. f., die z. B. FEHLING'sches Reagens zu reduciren vermögen, ohne doch Invertzucker zu sein, gehören vor Allem, unter den oben erwähnten Umständen, der Rohrzucker selbst, sodann gewisse seiner Ueberhitzungsproducte, besonders die in Gegenwart von Alkali oder Kalk gebildeten, sowie einige bei ungenügender Zerstörung von Invertzucker mittelst Kalk entstehende Derivate (HERZFELD, Z. 40, 266 und 280). Ferner sind zuweilen organische Stoffe nicht näher bekannter Natur vorhanden, welche auch nach dem Aufkochen der Lösungen mit Natron, wobei wirklicher Invertzucker vollkommen zerstört wird, immer noch reducirend wirken, und namentlich in einzelnen Jahrgängen auffällig hervortreten (BODENBENDER, D. Z. 9, 1302; CLAASSEN, Z. 44, 613); die, durch die Gegenwart solcher Stoffe bedingten Fehler lassen sich entweder dadurch vermeiden, dass man die Reductionsversuche zweimal, vor und nach dem Aufkochen mit Natron, anstellt (BODENBENDER, a. a. O.; HERZFELD, Z. 34, 1341), oder dadurch, dass man die Lösungen zunächst klärt, und zwar entweder mit Blutkohle, die jene Körper vollständig absorbiren soll (STRIEGLER, Z. 42, 457), oder mit Bleiessig. Die Wirkung dieser Klärung ist jedoch keine unbestritten feststehende, denn während z. B. HERZFELD (Z. 35, 967) der Ansicht ist, dass alle bisher bekannten fremden Substanzen reducirender Natur, soweit dieselben durch Alkali unzerstörbar sind,

durch Bleiessig ausgefällt werden, giebt es nach BODENBENDER (Z. 36, 12), sowie BODENBENDER und SCHELLER (Z. 37, 138) doch auch reducirende Stoffe solcher Art bei denen dies nicht der Fall ist (wenngleich sich schwer einsehen lässt, wie dieselben zwar gegen Alkalien beständig sein, gleichzeitig aber doch die FEHLING'sche Lösung reduciren sollen). Nach PELLET (S. B. 17, 189) entstehen derartige Körper bei der Einwirkung der Alkalien und des Kalkes auf gewisse organische Nichtzuckersubstanzen, und geben zwar mit FEHLING'scher Lösung dichte grünliche Niederschläge, wirken aber auf Salmiak-haltige PELLET'sche Lösung nicht reducirend; ein gleiches Verhalten stellte auch schon DEGENER (Z. 35, 638) gegenüber der SOLDAINI'schen Lösung fest. Bei der Bestimmung des Reductionsvermögens von Fabrikationsproducten mittelst FEHLING'scher Lösung wird man daher in der Regel bei directer Probeanstellung zu höheren Ergebnissen gelangen, als nach vorheriger Klärung mit Bleiessig (HERZFELD, Z. 40, 275), da eben letzterer, wenn nicht die gesammte, so doch sicherlich die weitaus grösste Menge der fremden reducirenden Stoffe abscheidet; stellt man also zwei Versuche, vor und nach der Bleiessig-Klärung an, so wird der erste die gesammten reducirenden Stoffe, der zweite wesentlich nur den Invertzucker ergeben, und man könnte diese sogar auf solche Weise ziemlich angenähert neben einander bestimmen (PELLET, J. fabr. 30, 16). In der That kommt meistens die Summe des Reductionsvermögens der geklärten Lösung, sowie der durch Bleiessig gefällten, und aus dem Niederschlage mittelst Schwefelwasserstoff wieder in Freiheit gesetzten organischen Substanzen, fast genau dem Reductionsvermögen der ursprünglichen, ungeklärten Flüssigkeit gleich (LEPLAY, J. fabr. 30, 13; LAGRANGE, C. r. 97, 857).

Fehlerquellen anderer Art können durch gewisse, mit Reductionsvermögen begabte Substanzen verursacht werden, die sich zuweilen in Rohstoffen und Erzeugnissen der Fabrikation vorfinden, z. B. Vanillin (SCHEIBLER, B. 13, 335; LIPPMANN, Z. 30, 34), Brenzcatechin (LIPPMANN, Z. 38, 455; WOHL, Z. 38, 458), und manche, nicht dem Kreise der Kohlenhydrate entstammende Zersetzungsproducte; ferner kann der Invertzucker, auch wenn er als solcher wirklich zugegen war, Ueberhitzung oder allzu starker Concentration unterworfen gewesen sein, wobei, wie sein Drehungs- so auch sein Reductions-Vermögen weitgehenden Veränderungen ausgesetzt ist, die nachträglich nicht

leicht ohne Weiteres zu erkennen, und noch weniger (z. B. durch 15 Minuten langes Erwärmen mit 5 Volumprocenten Salzsäure vom spec. Gew. 1,188 am Wasserbade, bei 70°, unter stetem Umschütteln) mit Sicherheit und vollständig zu beheben. sind (DEGENER, D. Z. 13, 28 und 19, 1244; Z. 36, 344). Endlich spielen die Umstände der Versuchsanstellung, z. B. die Art des Mischens und Umschüttelns der Zucker- und Kupferlösung, die Vollständigkeit und Gleichmässigkeit dieser Mischung, die Zeitdauer des Anwärmens, die Art der Erhitzung (im Reagensglase über freier Flamme, in Gläsern oder Kolben verschiedener Gestalt über freier Flamme, auf Drahtnetz oder Asbestplatte) u. dergl. mehr, eine ausserordentlich wichtige, den Eintritt sowie den Grad des Eintrittes der Reaction beeinflussende Rolle (LIPPMANN, Z. 35, 643 und 37, 67; SCHELLER, Z. 37, 71).

Aus den angeführten Gründen, denen sich weiter unten noch einige andere anreihen werden, geht jedenfalls zur Genüge hervor, dass es nicht so leicht ist, über das Vorhandensein und die Menge des Invertzuckers in allen Fällen bestimmt zutreffende Angaben zu machen, und dass dem Analytiker nicht selten Umstände begegnen werden, die ihm grosse Zurückhaltung beim Aussprechen eines endgültigen Urtheils auferlegen müssen. Dies gilt namentlich betreff der Reaction mit FEHLING'scher Lösung, bei welcher es z. B. zu bedenklichen Folgen führen würde, wollte man jede beliebige kleine Abscheidung von Kupferoxydul ohne Weiteres auf Invertzucker zurückführen (HERZFELD, Z. 38, 634).

An Stelle der FEHLING'schen Lösung hat DEGENER (Z. 35, 638; 36, 201) die SOLDAINI'sche empfohlen, und deren Vorzüge dahin zusammengefasst, dass sie (nach seiner Angabe dargestellt) nur von wirklichem Invertzucker, jedenfalls aber niemals von Rohrzucker reducirt werde, für sich allein oder mit Wasser erhitzt keinerlei Selbstzersetzung erleide, gegen die Anwesenheit von Ammoniumsalzen oder Ammoniak wenig empfindlich sei, und in Gegenwart von Rohrzucker auf kleine Mengen Invertzucker mit erhöhter Schärfe reagire, so dass man, wie auch PREUSS (Z. 38, 722) bestätigte, statt 0,002 g noch 0,0005 g Invertzucker mit Sicherheit nachweisen kann, wenn die Lösung gleichzeitig 10 g Saccharose enthält. Ein Klären unreiner Zuckerlösungen mit Bleiessig ist nach DEGENER nicht unbedingt nöthig, jedoch insoferne nützlich, als es die Färbung des Kupferoxydules besser hervortreten lässt; man löst 10 g des Zuckers in 50 ccm Wasser, fügt 20 Tropfen Bleiessig bei, entbleit mit Soda, setzt 25 ccm der

filtrirten Flüssigkeit zu 50 ccm am Salzbade siedender Kupferlösung, kocht unter Umrühren fünf Minuten, kühlt rasch ab, filtrirt, und wäscht den Niederschlag aus. Nur rothes Kupferoxydul, das sich deutlich zu Boden setzt, ist für das Vorhandensein von Invertzucker beweisend, nicht aber eine blosse Trübung, die auch durch einen kleinen Kalkgehalt der Zucker (auch nach der Klärung mit Bleiessig und Entbleiung) hervorgerufen werden kann (PARCUS, Chz. 12, 1316). — Alle späteren Beobachter sind darüber einig, dass der SOLDAINI'schen Lösung als qualitatives Reagens auf Invertzucker ein ausserordentlich hoher, wenn auch nicht unbedingter Werth zukommt, doch hat man sich genau an DEGENER's Vorschriften zu halten, widrigenfalls leicht Täuschungen unterlaufen können. Bei zu weit gehender Verdünnung, z. B. wenn 9 Thle. Wasser auf 1 Thl. SOLDAINI'scher Lösung kommen, scheidet diese schon beim Kochen für sich Kupferoxydul ab, und bei zu hoher Concentration, z. B. wenn man 10 ccm der Kupferlösung mit 5 g Rohrzucker 5 Minuten, oder 100 ccm mit 10 g Rohrzucker 15 Minuten kocht, bewirkt auch schon die reine Saccharose Reduction; eine Verdünnung der Kupferlösung mit $1/2$ Vol. Wasser ist jedoch zulässig, und macht das Reagens gegen sehr kleine Mengen Invertzucker sogar empfindlicher: es ergeben z. B. 0,002 g Invertzucker, mit 100 ccm der Lösung 5 Minuten gekocht, 2,5 mg Kupfer, unter Beifügung von noch 50 ccm Wasser aber 5,2 mg (PARCUS, Chz. 12, 741 und 1316).

Von gleicher Empfindlichkeit aber grösserer Zuverlässigkeit als die Reduction FEHLING'scher Lösung, sollte nach IHL (Chz. 12, 25) die einer schwach alkalischen Methylenblau-Lösung sein. Löst man 10 g eines Zuckers zu 50 ccm, klärt mit Bleiessig, entbleit mit so viel Soda, dass eine schwach alkalische Reaction verbleibt, setzt zwei Tropfen einer Lösung zu, die 1 g Methylenblau im Liter enthält, und kocht über freier Flamme, so tritt nach HERZFELD (Chz. 13, R. 68) in der That noch bei 0,02 bis 0,03 Proc. Invertzuckergehalt binnen 1 bis 2 Minuten Entfärbung ein, die jedoch bei längerem Stehen an der Luft wieder der ursprünglichen Blaufärbung Platz macht. Wendet man keinen Bleiessig an, so wirken aber auch andere organische Stoffe entfärbend, insbesondere bei längerem Kochen (WEISBERG, Bl. Ass. 6, 532); ferner wird die Reaction verzögert oder ganz verhindert, falls Ammoniumsalze zugegen sind, tritt aber, bei Anwesenheit von Spuren Aetzalkali und bei längerer Kochzeit, auch mit reinem Rohrzucker ein (WOHL, Z. 38, 347). Die von IHL angepriesenen

Vorzüge der Methylenblau-Lösung sind demnach nicht vorhanden; immerhin aber ist das Reagens unter Umständen brauchbar und nützlich.

Eine sehr scharfe qualitative Reaction auf Invertzucker hat HERZFELD (Z. 34, 1341) auf die Löslichkeit der d-Fruktose in Aether begründet. Man lässt 20 g Zucker mit 100 ccm Alkohol von 99 Proc. 5 bis 10 Minuten mässig am Wasserbade kochen, versetzt nach dem Abkühlen mit 75 ccm durch Chlorcalcium oder Kupfervitriol völlig entwässerten Aethers, lässt die gut umgerührte Mischung 30 Minuten kühl (aber nicht unterhalb 0°) stehen, verjagt durch 5 bis 10 Minuten langes Eindampfen des Filtrates am Wasserbade allen Alkohol und Aether, fügt zuletzt einige ccm Wasser zu, nimmt mit Wasser auf, und kocht mit FEHLING'scher Lösung, wobei die gelöste Fruktose Reduction bewirkt. Dieses Verfahren ist sehr genau und zuverlässig; zu Irrthümern könnte hierbei nur die Anwesenheit von Vanillin, Brenzcatechin, und ähnlichen, gleichfalls in Aether löslichen und reducirenden Substanzen führen, die aber doch nur als eine seltene, ja ausnahmsweise anzusehen ist.

Zur quantitativen Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker empfahl DUBRUNFAUT (C. r. 32, 439; S. ind. 4, 203) seine „alkalische Methode“. Auf die Menge des Invertzuckers sollte man entweder aus jener des beim Kochen gebundenen Kalkes, Barytes, oder Strontians schliessen, — die aber, wie DUBRUNFAUT, LEPLAY und COURTONNE (Bl. Ass. 8, 616) später fanden, sehr veränderlich ist —, oder man sollte in der ursprünglichen Lösung den Invertzucker mittelst Kupferlösung, und in der mit Alkali behandelten den Rohrzucker mittelst Polarisation bestimmen; enthält die ursprüngliche Lösung Kalk, so muss dieser mittelst Phosphorsäure, Oxalsäure, oder Natriumoxalat ausgefällt werden, bevor man die Kupferprobe vornimmt (DUBRUNFAUT, a. a. O.; LINDET, Bl. Ass. 8, 654), weil man sonst schlecht filtrirbare und missfarbige Fällungen erhält. Zerstört man den Invertzucker durch Kochen mit Natron, so verbleiben Endproducte ohne jedes Drehungs- und Reductions-Vermögen, kocht man aber mit Zuckerkalk, so reduciren dieselben noch halb so stark wie der anfangs vorhandene Invertzucker; da nun Zuckerkalk, bei nur einer Minute Kochdauer, nur den wirklichen Invertzucker zersetzen, etwa gegenwärtige Abbauproducte desselben aber nicht angreifen soll, so kann man, aus dem Reductionsvermögen der Lösung vor und nach der Behandlung

mit Zuckerkalk, die Mengen sowohl des Invertzuckers als auch jener Abbauproducte berechnen. Spätere Forscher haben diese Angaben DUBRUNFAUT's nicht bestätigt gefunden, namentlich ermangeln die Endproducte, auch wenn man den Invertzucker mit Natron zerstört, nicht jedes Drehungsvermögens (PELLET, Bl. Ass. 8, 623), und machen daher die directe Polarisation des restlichen Rohrzuckers unsicher; PELLET hat zwar eine Correctur vorgeschlagen, doch kann diese unmöglich zutreffend sein, da ihr für alle beliebigen Fälle stets der nämliche Werth zukommen soll.

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode des Invertzuckers, durch Kochen mit Natronlauge und Vergleich mit typischen Normallösungen, hat BODENBENDER erprobt (D. Z. 9, 1302), und analoge Verfahren mittelst Kupferlösungen oder Methylenblaulösung sind ebenfalls ausgearbeitet worden (VIVIEN, S. ind. 21, 3; N. Z. 10, 154); beim Methylenblau ist übrigens der Eintritt der Entfärbung in hohem Grade von der Kochdauer, der Concentration und der Alkalität der Lösung abhängig, auch scheint die Empfindlichkeit durch Gegenwart grösserer Rohrzuckermengen herabgesetzt zu werden (WOHL, Z. 38, 347; WENDER, Centr. 93b., 670), und aus diesen, sowie den schon weiter oben angeführten Gründen dürfte daher das Reagens zu quantitativen Zwecken wenig geeignet sein.

Die Ermittelung des Invertzuckers durch Vergährung mit Hülfe solcher Mikroorganismen, die den Rohrzucker nicht anzugreifen vermögen, ist nach GAYON (Bl. II, 31, 139) und HANSEN (Centr. 88, 1391) jedenfalls ausführbar, ermangelt aber zur Zeit noch der genügenden Raschheit und Sicherheit, und entspricht daher den Anforderungen der Praxis nicht.

Die quantitative Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker mittelst FEHLING'scher Lösung kann nach SOXHLET's Titrirverfahren ebenso wie die der Glykose vorgenommen werden; arbeitet man aber gewichtsanalytisch, so ist zu berücksichtigen, dass eine gegebene Menge Invertzucker desto mehr Kupfer reducirt, je mehr Saccharose gleichzeitig zugegen ist, — ohne dass jedoch hierbei eine genaue Proportionalität bestünde —, und dass bei der Reaction zwischen Kupferlösung und Invertzucker, sowie bei der zuletzt stattfindenden Einwirkung der Kupferlösung auf den Rohrzucker, desto mehr Kupferoxydul abgeschieden wird, je grösser der vorhandene Ueberschuss an Kupferlösung ist, und je mehr Kupferoxyd sich noch in Lösung befindet (MEISSL, Z. 29, 1034). An künstlichen Gemischen von 90, 95 und 99 Proc.

Rohrzucker und 10, 5, und 1 Proc. Invertzucker stellte MEISSL folgende Grundwerthe fest, wobei 50 ccm der aus ihren beiden Bestandtheilen frisch gemischten FEHLING'schen Lösung mit dem, nicht mehr als 0,200 bis 0,245 g Invertzucker enthaltenden Zuckergemenge versetzt, mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt, und zwei Minuten gekocht wurden:

Milligramme Zuckergemenge:

| 245 | 225 | 200 | 175 | 150 | 125 | 100 | 75 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

Milligramme Kupfer:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 428,2 | 400,1 | 360,3 | 318,9 | 276,8 | 233,2 | 188,9 | 142,9 | 60,9 |
| | | | | | | (Reiner Invertzucker) | | |
| 436,1 | 409,2 | 371,1 | 327,8 | 284,0 | 238,2 | 192,7 | 146,0 | 98,0 |
| | | | (90 Proc. Rohrzucker + 10 Proc. Invertzucker) | | | | | |
| 439,7 | 420,1 | 379,3 | 337,0 | 293,4 | 249,0 | 203,3 | 153,6 | 103,2 |
| | | | (95 Proc. Rohrzucker + 5 Proc. Invertzucker) | | | | | |
| — | — | 417,3 | 370,8 | 323,6 | 277,5 | 230,0 | 182,0 | 131,5 |
| | | | (99 Proc. Rohrzucker + 1 Proc. Invertzucker). | | | | | |

Auf Grund dieser Zahlen hat WEIN (Tabellenwerk, S. 18 ff.) drei auführliche Tafeln (A, B, C) für Gemische von 90, 95 und 99 Proc. Rohrzucker mit 10, 5, bezw. 1 Proc. Invertzucker berechnet, denen folgende Werthe entnommen sind, welche die den mg Kupfer ($x$) entsprechenden mg Invertzucker ($y$) angeben.

A.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x =$ | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 | 190 |
| $y =$ | 51,0 | 56,2 | 61,5 | 66,7 | 71,9 | 77,1 | 82,5 | 87,8 | 93,2 | 98,5 |
| $x =$ | 200 | 210 | 220 | 230 | 240 | 250 | 260 | 270 | 280 | 290 |
| $y =$ | 104,0 | 109,5 | 115,0 | 120,5 | 126,0 | 131,4 | 136,9 | 142,3 | 147,8 | 153,4 |
| $x =$ | 300 | 310 | 320 | 330 | 340 | 350 | 360 | 370 | 380 | 390 |
| $y =$ | 159,1 | 164,8 | 170,5 | 176,3 | 182,1 | 187,8 | 193,6 | 199,4 | 205,8 | 212,3 |
| $x =$ | 400 | 410 | 420 | 430 | 436 | | | | | |
| $y =$ | 218,9 | 225,6 | 233,0 | 240,5 | 244,9 | | | | | |

B.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x =$ | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 | 190 |
| $y =$ | 48,4 | 53,4 | 58,3 | 63,3 | 68,3 | 73,2 | 78,2 | 83,2 | 88,3 | 93,3 |
| $x =$ | 200 | 210 | 220 | 230 | 240 | 250 | 260 | 270 | 280 | 290 |
| $y =$ | 98,3 | 103,7 | 109,1 | 114,6 | 120,1 | 125,6 | 131,2 | 136,8 | 142,4 | 148,1 |
| $x =$ | 300 | 310 | 320 | 330 | 340 | 350 | 360 | 370 | 380 | 390 |
| $y =$ | 1538 | 159,5 | 165,3 | 171,0 | 176,8 | 182,7 | 188,6 | 194,5 | 204,0 | 206,5 |
| $x =$ | 40,0 | 410 | 420 | 430 | 440 | | | | | |
| $y =$ | 212,7 | 218,8 | 224,9 | 235,1 | 245,3 | | | | | |

C.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$ = | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 | 190 | 200 | 210 | 220 |
| $y$ = | 49,2 | 54,2 | 59,2 | 64,1 | 69,1 | 74,0 | 79,2 | 84,4 | 89,6 | 94,8 |
| $x$ = | 230 | 240 | 250 | 260 | 270 | 280 | 290 | 300 | 310 | 320 |
| $y$ = | 100,0 | 105,3 | 110,5 | 115,8 | 121,1 | 126,4 | 131,8 | 137,2 | 142,6 | 148,0 |
| $x$ = | 330 | 340 | 350 | 360 | 370 | 380 | 390 | 400 | 410 | 420 |
| $y$ = | 153,4 | 158,7 | 164,0 | 169,3 | 174,6 | 179,9 | 185,3 | 190,7 | 196,1 | 201,4 |

Zur Ermittelung der auf eine bestimmte Menge Invertzucker treffenden Kupfermengen in Gemischen, die zwischen jenen dieser drei Tabellen liegen, hat WEIN (a. a. O.) eine Tafel berechnet, deren Zwischenglieder leicht durch Interpolation zu finden sind:

| Bei Gemischen von Rohrzucker *R* und Invertzucker *I* in Procenten: | treffen auf mg Invertzucker: | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 245 | 225 | 200 | 175 | 150 | 125 | 100 | 75 | 50 |
| | an mg Kupfer: | | | | | | | | |
| 99 *R* + 1 *I* | — | — | 417,3 | 370,8 | 323,6 | 277,5 | 230,0 | 182,0 | 131,5 |
| 98 *R* + 2 *I* | — | — | 393,7 | 357,7 | 304,7 | 259,7 | 213,7 | 166,0 | 113,8 |
| 97 *R* + 3 *I* | — | — | 385,7 | 350,6 | 298,4 | 253,8 | 207,9 | 158,3 | 107,9 |
| 96 *R* + 4 *I* | — | — | 381,7 | 339,1 | 295,3 | 250,8 | 205,0 | 155,4 | 105,7 |
| 95 *R* + 5 *I* | 439,7 | 420,1 | 379,3 | 337,0 | 293,4 | 249,0 | 203,3 | 153,6 | 103,2 |
| 94 *R* + 6 *I* | 438,5 | 416,5 | 376,6 | 334,7 | 290,1 | 245,4 | 199,8 | 151,0 | 101,5 |
| 93 *R* + 7 *I* | 437,6 | 413,9 | 374,6 | 332,3 | 287,8 | 242,9 | 197,3 | 149,2 | 100,2 |
| 92 *R* + 8 *I* | 437,0 | 411,9 | 373,1 | 330,4 | 286,3 | 241,0 | 195,4 | 147,9 | 99,3 |
| 91 *R* + 9 *I* | 436,5 | 410,3 | 372,0 | 328,8 | 285,1 | 239,0 | 193,9 | 146,8 | 98,6 |
| 90 *R* + 10 *I* | 436,1 | 409,2 | 371,1 | 327,8 | 284,0 | 238,2 | 192,7 | 146,0 | 98,0 |

Im Allgemeinen muss man also, um Invertzucker neben Rohrzucker gewichtsanalytisch zu bestimmen, stets von den Verhältnisszahlen ausgehen, die für Gemische aus bekannten Mengen Rohrzucker und Invertzucker empirisch festgestellt sind. Zu diesem Zwecke haben MEISSL (Ö. 12, 475; Z. 33, 765), und in ähnlicher Weise auch ZULKOWSKY (Ö. 12, 469) Arbeitsvorschriften angegeben, und die von MEISSL berechnete Factorentabelle ist von HILLER (Z. 39, 734) auch für Substanzen von mehr als 10 Proc. Invertzuckergehalt entsprechend ergänzt worden. Die Untersuchung geschieht nach MEISSL und HILLER wie folgt: Zunächst wird das Normalgewicht (26,048 g) der Rohr- und Invertzucker-haltigen Substanz aufgelöst, mit etwas Bleiessig geklärt, zu 100 ccm aufgefüllt und polarisirt, wobei sich die directe Pola-

risation $P$ ergiebt; sodann fällt man in einem aliquoten Theile des Filtrates (50 ccm) das Blei mit Natriumsulfat aus, füllt auf ein bestimmtes Volum (100 ccm) auf, und nimmt mit 50 ccm des Filtrates, die $p$ Substanz mit etwa 100 bis 200 mg Invertzucker enthalten und demnach etwa 200 bis 400 mg Kupfer entsprechen sollen, die Invertzuckerbestimmung vor, die bei zwei Minuten Kochzeit eine gewisse Kupfermenge $Cu$ liefert. Die in $p$ enthaltene annähernde Menge Invertzucker beträgt dann $\frac{Cu}{2}$, die procentische, in 100 g enthaltene annähernde Menge demnach

$$I = \frac{100 \cdot \frac{Cu}{2}}{p};$$

für die Summe des Rohrzuckers ($R$) und Invertzuckers ($I$) gilt die Beziehung

$$R + I = P + \frac{100 \frac{Cu}{2}}{p},$$

und es kommen also auf

$$P + \frac{100 \frac{Cu}{2}}{p} \text{ Gesammtzucker } \frac{100 \frac{Cu}{2}}{p} \text{ Invertzucker,}$$

und auf 100 g Gesammtzucker

$$\frac{100 \frac{Cu}{2} \times 100}{p . P + \frac{100 \frac{Cu}{2}}{p}}$$

Invertzucker. Da nun $R = 100 - I$ ist, so kennt man jetzt das Verhältniss $R:I$, und kann den genauen Invertzuckergehalt $I = \frac{Cu}{p} \times F$ berechnen, soferne man eine empirisch aufgestellte Tabelle besitzt, aus der man den, dem jedesmaligen Verhältnisse $R : I$ und dem annähernden Werthe $I = \frac{Cu}{2}$ entsprechenden Factor $F$ zu entnehmen vermag. Eine solche Tabelle haben MEISSL und HILLER angegeben:

| $R:I$ | $I$ | mg Invertzucker $\frac{Cu}{2}$: | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 245 | 225 | 200 | 175 | 150 | 125 | 100 | 75 | 50 |
| 0 : 100 | 100 | — | — | 56,4 | 55,4 | 54,5 | 53,8 | 53,2 | 53,0 | 53,0 |
| 10 : 90 | 90 | — | — | 56,3 | 55,3 | 54,4 | 53,8 | 53,2 | 52,9 | 52,9 |
| 20 : 80 | 80 | — | — | 56,2 | 55,2 | 54,3 | 53,7 | 53,2 | 52,7 | 52,7 |
| 30 : 70 | 70 | — | — | 56,1 | 55,1 | 54,2 | 53,7 | 53,2 | 52,6 | 52,6 |
| 40 : 60 | 60 | — | — | 55,9 | 55,0 | 54,1 | 53,6 | 53,1 | 52,5 | 52,4 |
| 50 : 50 | 50 | — | — | 55,7 | 54,9 | 54,0 | 53,5 | 53,1 | 52,3 | 52,2 |
| 60 : 40 | 40 | — | — | 55,6 | 54,7 | 53,8 | 53,2 | 52,8 | 52,1 | 51,9 |
| 70 : 30 | 30 | — | — | 55,5 | 54,5 | 53,5 | 52,9 | 52,5 | 51,9 | 51,6 |
| 80 : 20 | 20 | — | — | 55,4 | 54,3 | 53,3 | 52,7 | 52,2 | 51,7 | 51,3 |
| 90 : 10 | 10 | 56,2 | 55,1 | 54,6 | 53,6 | 53,1 | 52,6 | 52,1 | 51,6 | 51,2 |
| 91 : 9 | 9 | 56,2 | 55,1 | 54,1 | 53,6 | 52,6 | 52,1 | 51,6 | 51,2 | 50,7 |
| 92 : 8 | 8 | 56,2 | 54,6 | 53,6 | 53,1 | 52,1 | 51,6 | 51,2 | 50,7 | 50,3 |
| 93 : 7 | 7 | 55,7 | 54,1 | 53,6 | 53,1 | 52,1 | 51,2 | 50,7 | 50,3 | 49,8 |
| 94 : 6 | 6 | 55,7 | 54,1 | 53,1 | 52,6 | 51,6 | 50,7 | 50,3 | 49,8 | 48,9 |
| 95 : 5 | 5 | 55,7 | 53,6 | 52,6 | 52,2 | 51,2 | 50,3 | 49,4 | 48,9 | 48,5 |
| 96 : 4 | 4 | — | — | 52,1 | 51,2 | 50,7 | 49,8 | 48,9 | 47,7 | 46,9 |
| 97 : 3 | 3 | — | — | 50,7 | 50,3 | 49,8 | 48,9 | 47,7 | 46,2 | 45,1 |
| 98 : 2 | 2 | — | — | 49,9 | 48,9 | 48,5 | 47,3 | 45,8 | 43,3 | 40,0 |
| 99 : 1 | 1 | — | — | 47,7 | 47,3 | 46,5 | 45,1 | 43,3 | 41,2 | 38,1 |

Man findet den Factor $F$, indem man in der obersten „mg Invertzucker $\frac{Cu}{2}$“ bezeichneten Spalte den, dem angenäherten Werthe $I = \frac{Cu}{2}$ nächstliegenden Werth, und in der vordersten Spalte das dem Verhältnisse $R:I$ nächstliegende Verhältniss aufsucht, und sodann in der Tabelle den Kreuzungspunkt der beiden Columnen nachsieht; wäre also z. B. $\frac{Cu}{2} = 173$ mg und $R:I = 60:38$ gewesen, so fände man, an der Kreuzungsstelle von 175 und 60:40, den Factor $F = 54{,}7$.

Enthalten die zu untersuchenden Substanzen weniger als 1 Proc. Invertzucker, wie z. B. die meisten in geringer Zersetzung begriffenen Rübenrohzucker, so wird die beschriebene Methode ungenau, und Meissl empfiehlt in solchen Fällen stets nur die Soxhlet'sche Titrirmethode anzuwenden. Bei sehr kleinem Invertzuckergehalte wird aber auch dieses Verfahren unausführbar, denn um z. B. aus einem Rohzucker mit 0,1 Proc. Invertzuckergehalt die vorgeschriebene halbprocentige Lösung herzustellen, müsste man 500 g zu 100 ccm lösen können. Nicht ausreichend sind auch

andere, zum Ersatze der SOXHLET'schen vorgeschlagene Titrirmethoden, z. B. die von PATTERSON (Z. 35, 321) und BIGGART (Z. 35, 322). Nach PATTERSON soll man 10 ccm Kupferlösung und 40 ccm Wasser einmal für sich allein, und sodann zusammen mit 10 g des zu untersuchenden Zuckers aufkochen, den Ueberschuss der Kupferlösung in beiden Fällen mit Invertzuckerlösung (in 500 ccm 0,95 g Rohrzucker in invertirtem Zustande, im ccm also 0,002 g Invertzucker enthaltend) zurücktitriren, und den Minderverbrauch bei der zweiten Titration auf Invertzucker berechnen; eine bestimmte Kochdauer hat PATTERSON nicht angegeben, auch unterliess er es, den Titer der Invertzuckerlösung in Gegenwart von Rohrzucker festzustellen. Diesen Fehler vermied BIGGART, indem er den Titer seiner Invertzuckerlösung (die im ccm 0,001 g dieser Zuckerart enthält, und von der 25 ccm 5 ccm FEHLING'scher Lösung entsprechen) unter Zusatz der nämlichen Menge Rohrzucker (15 g) ermittelte, die später jedesmal zu 100 ccm gelöst wird; löst man nun 15 g des zu untersuchenden Zuckers, nebst 25 ccm der erwähnten Invertzuckerlösung zu 100 ccm, setzt hiervon einer kochenden Mischung von 5 ccm FEHLING'scher Lösung und etwas Wasser Portionen von 7 bis 8 ccm zu, und fährt hiermit unter jedesmaligem Aufkochen fort, bis das Filtrat kupferfrei ist, so wird man von der Lösung der Substanz weniger ccm verbrauchen, als von der titrirten Invertzuckerlösung, und kann aus der Differenz den Invertzuckergehalt des Rohrzuckers berechnen. Die Kochdauer hat auch BIGGART nicht genau ermittelt, ferner übersah er, dass die einzelnen Zusätze der Zuckerlösung auf wechselnde Ueberschüsse der Kupferlösung einwirken, sowie dass wechselnde absolute Mengen Rohrzucker (auch bei gleicher Concentration der Lösung) anwesend sind, wenn der Invertzuckergehalt der zu untersuchenden Substanz variirt. Sein Verfahren ist daher ebenfalls ungenau, und wollte man es, durch wiederholte Vornahme von Proben mit fast der gesammten nöthigen Invertzuckermenge, dem Vorgange SOXHLET's gemäss verbessern, so würde es sehr viele Zeit, und grosse Mengen Substanz erfordern; die in diesem Sinne angestellten Versuche von WOLF (Z. 36, 791), sowie von BRUHNS und VOLPERT (Z. 36, 794) haben daher kein brauchbares Resultat geliefert, und sind in praktischer Hinsicht bedeutungslos geblieben.

Um nun auch kleine Invertzuckermengen von 0,05 bis 1 Proc., bei denen die Methoden MEISSL's und der übrigen genannten Forscher versagen, mit Sicherheit bestimmen zu können, hat

HERZFELD (Z. 35, 967; 36, 278; 40, 447) eine Tabelle ausgearbeitet, welche für den gefundenen Kupfergehalt direct den procentischen Invertzuckergehalt der Substanz ergiebt, und voraussetzt, dass 50 ccm Lösung, die 10 g Rohrzucker enthalten, zur Anwendung gelangen, und dass die Kochdauer genau zwei Minuten beträgt. Von reinen Zuckern löst man unmittelbar 20 g zu 100 ccm, und verwendet die Hälfte des Filtrates; in allen anderen Fällen löst man 25 g der Substanz nebst Bleiessig zu 100 ccm, entbleit 60 ccm des Filtrates mit Natriumsulfat und füllt zu 75 ccm auf, und benutzt 50 ccm dieses Filtrates, die 10 g Substanz enthalten, zur Analyse, indem man sie 50 ccm frisch gemischter und zum Sieden erhitzter FEHLING-SOXHLET'scher Lösung zusetzt, und dann wie bekannt weiter verfährt. Reducirt man nach MAERCKER im Platintiegel, so darf man nicht versäumen, das benutzte Filtrirpapier auf seine Absorptionsfähigkeit für Kupfer zu prüfen; reducirt man im Asbestrohre, so erhitzt man nach dem Trocknen zunächst die Stelle, an der das Kupfer über dem Asbest liegt, zum schwachen Glühen, um Spuren Kupferoxydul wieder in Kupferoxyd überzuführen, und um die zuweilen vorhandenen kleinen Mengen organischer Kupferverbindungen unbekannter Natur zu zersetzen. HERZFELD's Tabelle sind folgende Werthe entnommen:

| mg Kupfer | Proc. Invertzucker | mg Kupfer | Proc. Invertzucker |
|---|---|---|---|
| 50 | 0,05 | 185 | 0,76 |
| 55 | 0,07 | 190 | 0,79 |
| 60 | 0,09 | 195 | 0,82 |
| 65 | 0,11 | 200 | 0,85 |
| 70 | 0,14 | 205 | 0,88 |
| 75 | 0,16 | 210 | 0,90 |
| 80 | 0,19 | 215 | 0,93 |
| 85 | 0,21 | 220 | 0,96 |
| 90 | 0,24 | 225 | 0,99 |
| 95 | 0,27 | 230 | 1,02 |
| 100 | 0,30 | 235 | 1,05 |
| 105 | 0,32 | 240 | 1,07 |
| 110 | 0,35 | 245 | 1,10 |
| 115 | 0,38 | 250 | 1,13 |
| 120 | 0,40 | 255 | 1,16 |
| 125 | 0,43 | 260 | 1,19 |
| 130 | 0,45 | 265 | 1,21 |
| 135 | 0,48 | 270 | 1,24 |
| 140 | 0,51 | 275 | 1,27 |
| 145 | 0,53 | 280 | 1,30 |
| 150 | 0,56 | 285 | 1,33 |
| 155 | 0,59 | 290 | 1,36 |
| 160 | 0,62 | 295 | 1,38 |
| 165 | 0,65 | 300 | 1,41 |
| 170 | 0,68 | 305 | 1,44 |
| 175 | 0,71 | 310 | 1,47 |
| 180 | 0.74 | 315 | 1,50 |

Stehen nicht 10 sondern nur 5 g Substanz zur Verfügung, so gilt, falls man im Uebrigen genau nach HERZFELD's Vorschriften arbeitet, die Beziehung

$$y = -0{,}3164 + 0{,}010054\,x + 0{,}000003021\,x^2,$$

wobei $y$ die Procente Invertzucker, und $x$ die mg Kupfer bedeutet (BAUMANN, Z. 42, 824). Einer auf Grund dieser Formel berechneten Tafel sind nachstehende Zahlen entnommen:

| $x$ | $y$ | $x$ | $y$ |
|---|---|---|---|
| 40 | 0,09 | 190 | 1,70 |
| 50 | 0,19 | 200 | 1,82 |
| 60 | 0,30 | 210 | 1,93 |
| 70 | 0,40 | 220 | 2,04 |
| 80 | 0,51 | 230 | 2,16 |
| 90 | 0,61 | 240 | 2,27 |
| 100 | 0,72 | 250 | 2,39 |
| 110 | 0,83 | 260 | 2,50 |
| 120 | 0,93 | 270 | 2,62 |
| 130 | 1,04 | 280 | 2,74 |
| 140 | 1,15 | 290 | 2,85 |
| 150 | 1,26 | 300 | 2,97 |
| 160 | 1,37 | 310 | 3,09 |
| 170 | 1,48 | 320 | 3,21 |
| 180 | 1,59 | | |

Zu bemerken ist, dass sowohl HERZFELD als auch BAUMANN bei ihren Versuchen nicht chemisch reinen Rohrzucker benutzten, sondern Handelsraffinade. Unter den vorgeschriebenen Versuchsbedingungen wirkt nämlich auch die Saccharose immer etwas reducirend, und zwar entsprechen 10 g reiner Rohrzucker etwa 19 mg Kupfer, und 10 g Handelsraffinade 24 bis 30 mg nach HERZFELD (Z. 38, 633), 27 mg nach BODENBENDER (Z. 36, 101), und 30 mg nach BAUMANN (Z. 40, 778); wollte man daher von chemisch reinem Rohrzucker ausgehen, so würde in jeder Handelsraffinade Invertzucker vorgefunden werden, was sich aus praktischen Gründen nicht empfiehlt. Das beschriebene Verhalten des reinen Rohrzuckers hatte bereits DUBRUNFAUT wahrgenommen, und deshalb angerathen, bei jeder Invertzuckerbestimmung einen Parallelversuch mit gleich viel reiner Saccharose zu machen, — ein Vorschlag, den später PAULY wieder aufnahm (Z. 35, 635).

Arbeitet man mit chemisch reinem Zucker nach HERZFELD's Methode, also mit 10 g Substanz und zwei Minuten Koch-

dauer, so ergiebt sich, nach PREUSS (Z. 38, 722), als Beziehung zwischen Invertzucker und Kupfer

$$y = 23{,}4212 + 2{,}06954\, x - 0{,}0010857\, x^2;$$

10 g der benutzten Saccharose, die mit SOLDAINI'scher Lösung keinerlei Reaction zeigte, ergaben hierbei, für sich untersucht, 21,2 mg Kupfer. Einer aus obiger Gleichung berechneten Tabelle sind folgende Werthe entnommen:

| Invertzucker | Kupfer | Invertzucker | Kupfer |
|---|---|---|---|
| 10 | 44,0 | 140 | 291,7 |
| 20 | 63,4 | 150 | 309,4 |
| 30 | 84,5 | 160 | 326,8 |
| 40 | 104,5 | 170 | 342,8 |
| 50 | 124,5 | 180 | 360,8 |
| 60 | 143,6 | 190 | 377,4 |
| 70 | 163,0 | 200 | 393,9 |
| 80 | 182,0 | 210 | 410,1 |
| 90 | 201,0 | 220 | 426,2 |
| 100 | 219,5 | 230 | 442,4 |
| 110 | 237,8 | 240 | 457,4 |
| 120 | 256,1 | 250 | 472,9 |
| 130 | 274,0 | | |

Die Differenzen zwischen dieser und HERZFELD's Tabelle sind nicht unbedeutend, und erreichen im Durchschnitte etwa 0,08 Proc. BAUMANN, der die Arbeit von PREUSS wiederholte (Z. 40, 778), fand übrigens, dass die Tabelle HERZFELD's auch für chemisch reinen Zucker stimmt, und dass dessen Reductionsvermögen, HERZFELD's Angabe entsprechend, 33 mg beträgt; die geringere Zahl von PREUSS erklärt sich vermuthlich aus dem Umstande, dass bei dessen Versuchen Kupferoxydul, das bei Anwendung reinen Zuckers stets in sehr fein vertheilter Form ausfällt, durch das Filter gegangen war.

Statt das Kupferoxydul zu Kupfer zu reduciren, kann man es auch durch Glühen im Platintiegel zu Kupferoxyd oxydiren und dieses wägen; auf die hierbei zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln (PRAGER, Z. ang. 1894, 520) ist bereits weiter oben hingewiesen worden.

Nach BODENBENDER (Z. 36, 201) ist die HERZFELD'sche Methode, deren untere Grenze nach HERZFELD selbst bei 0,05 Proc. Invertzuckergehalt liegt, schon bei 0,1 Proc. nicht mehr völlig sicher, und es sprechen viele Gründe überhaupt gegen jede Benutzung FEHLING'scher Lösung; so z. B. sind die Ergebnisse von

der Kochdauer zu abhängig, es fallen nachträglich nicht unerhebliche Mengen Kupferoxydul aus, wenn man nicht sofort nach dem Kochen mit 100 ccm Wasser verdünnt, der Rohrzucker wirkt selbst reducirend, gewisse reducirende Substanzen, die durch Bleiessig nicht fällbar sind, verursachen Fehler, eine Doppelbestimmung vor und nach dem Kochen mit Alkali (für die HERZFELD, Z. 34, 1341 eine Anweisung gab) ist zeitraubend, langwierig, und erfordert eine veränderte Zusammensetzung der Kupferlösung, u. s. f., u. s. f. Dieser Umstände wegen glaubten BODENBENDER und SCHELLER (Z. 37, 70 und 138) die FEHLING'sche Lösung vollständig verlassen, und an deren Stelle die SOLDAINI'sche auch für quantitative Bestimmungen anwenden zu sollen, wobei sie auf Grund ihrer Versuche einen constanten Wirkungswerth (50 mg Invertzucker = 141 mg Kupfer) für alle Verhältnisse und Concentrationen annahmen. HERZFELD (Z. 38, 630) und PREUSS (Z. 38, 722) zeigten indessen, wie schon weiter oben erwähnt wurde, dass ein constantes Reductionsvermögen auch der SOLDAINI'schen Lösung nicht zukommt, und dass es sehr schwierig ist, sie von gleichbleibender Alkalität und genau zutreffendem Kupfergehalte darzustellen; bei Anwendung von 10 g Rohrzucker in 50 ccm, unter Zusatz von 100 ccm SOLDAINI'scher Lösung, und bei fünf Minuten Kochdauer, besteht nach HERZFELD (Z. 40, 185) zwischen Invertzucker $y$, und Kupfer $x$, die Beziehung $y = 2{,}0 + 3{,}1153\,x - 0{,}009771\,x^2$, und bei Auflösung von 10 g Substanz zu 50 ccm hat man, unter den nämlichen Bedingungen:

| Proc. Invertzucker | mg Kupfer | Proc. Invertzucker | mg Kupfer |
|---|---|---|---|
| 0,05 | 17,3 | 0,40 | 111,0 |
| 0,10 | 32,2 | 0,45 | 122,3 |
| 0,15 | 46,5 | 0,50 | 133,3 |
| 0,20 | 60,4 | 0,55 | 143,8 |
| 0,25 | 73,7 | 0,60 | 153,7 |
| 0,30 | 86,7 | 0,64 | 161,4 |
| 0,35 | 99,1 | | |

Eine Inconstanz des Wirkungswerthes beobachtete auch STRIEGLER (Z. 39, 773); die nach seiner Vorschrift bereitete Lösung empfahl er hauptsächlich zur Analyse von Syrupen und Melassen, die jedoch zunächst von ihrem Kalkgehalte zu befreien sind (Z. 40, 964; 42, 457), was am besten mittelst einer Lösung von 25 g Oxalsäure in möglichst wenig Wasser geschieht, die man mit Soda bis zum Entstehen eines starken Niederschlages von

Natriummonocarbonat versetzt, und dann zu 500 ccm aufgefüllt hat. Man löst 20 g Substanz in einem 200 ccm-Kolben zu 140 bis 150 ccm, setzt 10 bis 30 ccm der Kalk-fällenden Lösung zu, erhitzt zum Kochen und lässt einigemal aufwallen, füllt nach dem Abkühlen zu 200 ccm auf, schüttelt mit 1 bis 4 g Blutkohle, und behandelt 50 ccm des Filtrates mit 100 ccm SOLDAINI'scher Lösung. Die erzielten Resultate sollen richtiger und zuverlässiger, als die mit FEHLING'scher Lösung sein; BAUMANN und OTTO (Z. 41, 685) konnten dies jedoch durchaus nicht bestätigen, und HERZFELD (a. a. O.) ist der Ansicht, dass die SOLDAINI'sche Lösung der FEHLING'schen auch in Hinsicht auf quantitative Bestimmungen in keiner Weise überlegen sei. Bisher hat SOLDAINI's Lösung in der That keine allgemeinere Anwendung erlangt, weder in der Modification BODENBENDER's und SCHELLER's, noch in der STRIEGLER's, noch endlich in einer von SIDERSKY (J. fabr. 29, 24) angegebenen.

Die OST'sche Lösung (Z. 40, 361; B. 23, 1035) wird von Rohrzucker allein fast gar nicht angegriffen, denn 10 g desselben in 50 ccm gelöst ergeben bei 6 Minuten Kochzeit nur 3,5 bis 4,0 mg Kupfer; in Gegenwart von nur 10 g Invertzucker reduciren jedoch dieselben 10 g Saccharose 32 bis 34 mg Kupfer, also ausserordentlich viel mehr. Verdünnt man die OST'sche Lösung mit $^1/_2$ Vol. Wasser und kocht auf, so wird bei Anwesenheit von Rohrzucker kein Kupferoxyd-Rand abgesetzt, die Beständigkeit zeigt sich also noch erhöht.

Arbeitet man maassanalytisch, so lässt man zu 50 ccm der Kupferlösung die, durch einige Vorversuche annähernd ermittelte, genügende Menge der Zuckerlösung (die in 100 ccm wenigstens 0,4 Invertzucker enthalten soll) zufliessen, verdünnt mit Wasser zu 75 ccm, erhitzt binnen 5 Minuten zum Sieden, kocht 9 bis 10 Minuten, und wiederholt dies, bis gerade Entfärbung erfolgt. Sind (annähernd bekannt oder berechnet) auf 100 Thle. Rohrzucker

100 100—50 50—25 25—15 15—10 10—5 5—2 2--1 1 Thle.

Invertzucker vorhanden, so beträgt die, in den verbrauchten ccm enthaltene Menge Invertzucker, in mg

100 99,7 99,5 99,0 98,5 98,2 97,5 96,0 95,0.

Arbeitet man gewichtsanalytisch, so kann man für alle Substanzen, die 1 bis 2 Proc. Invertzucker enthalten, die OST'sche Normallösung verwenden; sind in der Lösung eines Zucker-

gemisches vom Rohrzuckergehalte *R* nicht mehr als 50 mg Invertzucker gegenwärtig, und kocht man genau sechs Minuten, so giebt die Zahl der mg gefundenen Kupfers, durch folgende Factoren dividirt, den vorhandenen Invertzucker *I* an:

| mg Cu | *R* : *I* | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0:100 | 100:100 | 100:25 | 100:10 | 100:5 | 100:2 | 100:1 |
| 175 | 3,40 | 3,40 | 3,45 | 3,46 | 3,50 | 3,55 | 3,65 |
| 100 | 3,40 | 3,40 | 3,45 | 3,46 | 3,50 | 3,60 | 3,70 |
| 75 | 3,38 | 3,38 | 3,45 | 3,45 | 3,50 | 3,60 | 3,75 |
| 50 | 3,30 | 3,30 | 3,40 | 3,40 | 3,50 | 3,55 | 3,75 |
| 25 | 3,15 | 3,15 | 3,20 | 3,20 | 3,40 | 3,50 | 3,75 |

Substanzen, die unter 1 Proc. Invertzucker enthalten, untersucht man mittelst der $^1/_5$-Normallösung; 100 ccm derselben nebst 50 ccm der Zuckerlösung (nicht mehr als 50 mg Invertzucker enthaltend) werden binnen 6 bis 7 Minuten zum Sieden gebracht, 5 Minuten gekocht, und dann wie bekannt weiter behandelt. Die gefundenen mg Kupfer dividirt man durch den, nachstehender Tabelle entnommenen Factor:

| mg Cu | Thle. Invertzucker auf 100 Thle. Rohrzucker: | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | über 10 | 10 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,05 |
| 85—40 | 2,40 | 2,45 | 2,47 | 2,49 | 2,52 | 2,57 | 2,65 | 2,75 | 2,90 | — | — |
| 40—30 | 2,35 | 2,40 | 2,42 | 2,45 | 2,50 | 2,55 | 2,60 | 2,75 | 3,00 | 3,30 | 3,30 |
| 30—20 | 2,20 | 2,30 | 2,35 | 2,37 | 2,40 | 2,50 | 2,55 | 2,80 | 3,20 | 3,30 | 3,30 |
| 20—15 | 2,15 | 2,20 | 2,25 | 2,27 | 2,30 | 2,40 | 2,55 | 2,80 | 3,30 | 3,30 | 3,30 |

Schmoeger erhielt nach Ost's Methode, namentlich bei Bestimmung sehr kleiner Invertzuckermengen in Rübenzuckern mittelst der $^1/_5$-Normallösung, vortreffliche Resultate, doch zeigten die gefundenen Mengen Kupfer gegenüber Ost's Angaben Differenzen bis zu 6 mg, deren Entstehung nicht aufgeklärt werden konnte (Z. 41, 785; B. 24, 3610). Kleinere Mengen Invertzucker als 0,05 Proc. vermag man aber auch auf diese Weise nicht zu bestimmen.

Auf optischem Wege kann Saccharose neben Invertzucker ebenfalls bestimmt werden, falls man der unveränderten Beschaffenheit des letzteren gewiss ist, — denn auf völlige Wieder-

herstellung des ursprünglichen Drehungsvermögens stark concentrirten oder überhitzten Invertzuckers beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, kann man nicht mit ausreichender Sicherheit rechnen. Unzulässig ist das Verfahren, den Saccharosegehalt einer Substanz derartig festzustellen, dass man ihre directe Polarisation sowie (z. B. mittelst der Kupfermethode) ihren Invertzuckergehalt ermittelt, und den, der Drehung dieses Invertzuckers entsprechenden und durch diese Drehung verdeckt gewesenen Betrag an Rohrzucker, jener directen Polarisation zuzählt. Nach GUNNING hebt 1 Thl. Invertzucker bei 20° die Drehung von 0,38, nach GAYON von 0,35, nach MEISSL (Z. 29, 1050) von 0,34, nach LIPPMANN (Ö. 9, 222) von 0,32, und bei 17,5° nach ZULKOWSKY (Ö. 12, 475) von 0,3354 Thln. Rohrzucker auf; der zu benutzende Umrechnungsfactor steht also nicht endgültig fest. Ferner ist der reducirende Zucker der Colonial-Zucker und -Melassen kein reiner Invertzucker, sondern ein wechselndes Gemenge von Traubenzucker und Invertzucker, besitzt bald eine kaum merkliche, bald eine sehr starke Linksdrehung, und lässt daher die Aufstellung eines einheitlichen Factors überhaupt nicht zu (MEHNE, Z. 38, 755; PRINSEN-GEERLIGS, Chz. 16, R. 280); endlich können die Producte der Rübenzuckerfabrikation reducirende, optisch aber kaum active Substanzen enthalten (MAUMENÉ, Z. 38, 57; LEPLAY, Z. 39, 1136; HERZFELD, Z. 40, 266), und unter allen diesen Umständen würde eine Rechnungsweise, wie die oben angedeutete, zu schweren Irrthümern führen.

Die Bestimmung von Saccharose neben Invertzucker nach dem optischen Inversionsverfahren, deren Idee schon BIOT vorschwebte (C. r. 15, 528 und 697), führte zuerst CLERGET (A. ch. III, 26, 175) aus, und gelangte, auf Grund seiner schon wiederholt besprochenen Arbeitsvorschrift, zu der Formel

$$R = \frac{100\,S}{144 - 0{,}5\,t},$$

welcher TUCHSCHMID später, seinen sehr genauen und ausgegedehnten Untersuchungen gemäss, die Gestalt

$$R = \frac{100\ S}{144{,}16035 - 0{,}50578\ t}$$

gab (J. pr. II, 2, 235; Z. 20, 649). Die entsprechende Formel für ein Instrument mit Kreisgradtheilung ist

$$R = \frac{21{,}719\ S}{31{,}31 - 0{,}11\ t}.$$

Die Menge $I$ des ursprünglich vorhandenen Invertzuckers beträgt, wenn $P$ das Ergebniss der directen Polarisation bezeichnet, nach CLERGET's Versuchen

$$I = \frac{17,21\,(R - P)}{44 - 0,5\,t},$$

und nach TUCHSCHMID

$$I = \frac{17,21\,(R - P)}{44,16 - 0,506\,t}$$

für das SOLEIL'sche Instrument, und

$$I = \frac{17,21\,(R - P)}{9,59 - 0,11\,t}$$

für ein Saccharimeter mit Kreisgradtheilung. Womöglich sollen sämmtliche Ablesungen bei 20° C., mindestens aber alle bei der nämlichen Temperatur gemacht werden; dies ist jedenfalls ein besserer Weg als die nachträgliche Correctur der durch Temperaturdifferenzen, besonders bei grösserem Invertzuckergehalte, entstehenden Fehler, deren Ausgleichung nicht ganz einfach ist (KING, N. 48, 229; ZULKOWSKY, Ö. 12, 446). Betreff der HERZFELD'schen Arbeitsweise, und der entsprechenden Formel

$$Z = \frac{100\,S}{142,66 - 0,5\,t},$$

sowie betreff aller auf das Inversionsverfahren bezüglichen allgemeinen Betrachtungen, braucht nur auf das weiter oben Ausgeführte zurückverwiesen zu werden; die Gegenwart des Invertzuckers kann, wie die jedes anderen optisch-activen Körpers dessen Drehungsgrösse durch die bei der Inversion stattfindenden Vorgänge keine Aenderung erleidet, der Gültigkeit dieser Formel keinerlei Eintrag thun.

Die in 100 g einer Lösung enthaltenen g Rohrzucker ($R$) und Invertzucker ($I$), lassen sich, gemäss einer von LANDOLT (Z. 38, 491) gegebenen Entwickelung, auch direct aus den bei 20° C., für Natriumlicht, und für 200 mm Rohrlänge beobachteten Drehungswinkeln $\alpha$ und $\alpha'$, vor und nach der Inversion, ableiten. Es ergiebt sich

$$R = \frac{\alpha - \alpha'}{1,75} = 0,57414\;S = \tfrac{4}{7}\;S,$$

und

$$I = -\,0,6015\;\alpha - 1,9\;\alpha' = \frac{\alpha - 1,33\;R}{-\,0,4},$$

oder, empirisch corrigirt, genauer:

$$I = -\,0,6005\;\alpha - 1,8729\;\alpha'.$$

Vorausgesetzt wird auch hier, dass der Invertzucker rein, d. h. von unveränderter Beschaffenheit ist.

Zur Inversion des Rohrzuckers kann man sich nach KJELDAHL (Ö. 10, 879) auch des Invertins bedienen, doch entbehrt diese Methode bisher der erforderlichen genaueren Ausarbeitung.

### e) Rohrzucker neben Glykose und Fruktose.

Ein Verfahren zur Einzelbestimmung dieser drei Zuckerarten neben einander hat MATEGCZEK angegeben (Ö. 5, 35). Es bedeute:

$P_1$ die directe Polarisation des Gemisches,
$P_2$ die Polarisation von Glykose und Fruktose zusammen,
$R$, $G$, $L$ die Mengen von Rohrzucker, Glykose und Fruktose,
$Z$ die Menge der Zucker vor der Inversion,
$M$, $N$ die Menge der reducirenden Zucker vor und nach der Inversion,
$I$ den aus der Saccharose entstandenen Invertzucker,
$r$, $g$, $f$ die Drehungsvermögen von Rohrzucker, Glykose und Fruktose,
$\alpha$, $\beta$, $\gamma$ die, eine Drehung von $\pm 1^0$ bewirkende Anzahl g dieser Zucker,

dann ergiebt sich, da 100 Thle. Rohrzucker 105,263 Thln. Invertzucker entsprechen:

$$N - M = I = 1{,}05263\ R, \text{ also } R = \frac{N-M}{1{,}05263}$$

als Menge des Rohrzuckers,

$$R = r . \alpha, \text{ also } r = \frac{R}{\alpha} = \frac{N-M}{1{,}05263\ \alpha}$$

als Polarisation des Rohrzuckers,

$$P_2 = P_1 - r = P_1 - \frac{N-M}{1{,}05263\ \alpha}$$

als Polarisation von Glykose und Fruktose,

$$G = \frac{Z - \gamma . P_2}{\beta + \gamma} \cdot \beta$$

als Menge der Glykose,

$$F = \frac{Z + \beta . P_2}{\beta + \gamma} \cdot \gamma$$

als Menge der Fruktose.

Methoden, die auf einem ähnlichen Gedankengange beruhen, haben auch DUPRÉ (F. 9, 501), APJOHN (N. 21, 86), LÉGIER (Bl. Ass. 8, 23), und WIECHMANN (Z. 42, 440) in Vorschlag gebracht. Bezeichnet man nach WIECHMANN mit $R$, $G$, $F$ die Mengen Rohrzucker, Glykose, und Fruktose, und mit $r$, $g$, $f$ den hundertsten Theil der specifischen Drehung dieser drei Zuckerarten, so ist die im 100 mm-Rohre bei 20° C. in Kreisgraden bestimmte directe Polarisation $p$ einer Lösung, die in 100 ccm 10 g Trockensubstanz des zu untersuchenden Rohstoffes enthält, $p = R.r + G.g - F.f$. Bestimmt man nun das Reductionsvermögen der ursprünglichen und der invertirten Lösung, berechnet beide Werthe auf Rohrzucker, und zieht die Resultate von einander ab, so ergiebt die Differenz den wahren Rohrzuckergehalt $R$; der um $^1/_{20}$ vermehrte erstere Werth ergiebt ferner den ursprünglichen Gesammtgehalt $b$ an reducirendem Zucker. Da nun $b = G + F$ sein muss, und $R$ bekannt ist, ergiebt sich aus der Gleichung

$$R.r + G.g + F.f = p;\ G = \frac{1}{g}(p + F.f - R.r)$$

als Menge der Glykose, und

$$F = b - G = \frac{b.g - p - R.r}{f + g}$$

als Menge der Fruktose.

Alle diese Verfahren setzen, wie ersichtlich, voraus, dass sich die Drehungs- und Reductions-Vermögen der verschiedenen Zuckerarten in beliebigen Mischungen gegenseitig nicht beeinflussen. Diese Annahme trifft aber in Wirklichkeit nicht zu, und die angeführten Formeln haben daher für die analytische Praxis nur relativen Werth; sie können bei manchen Analysen, z. B. denen des Honigs, gewisse Anhaltspunkte liefern (DELTOUR, Centr. 94 b., 455), zur wirklich genauen Untersuchung, z. B. von Colonial-Melassen, die innerhalb weiter Grenzen wechselnde Mengen Saccharose, Glykose und Invertzucker enthalten, sind sie aber nicht brauchbar. Noch weniger ist man im Stande, mit ihrer Hülfe Stärkezucker-haltige Materialien zu analysiren, z. B. mit Stärkezucker versetzte, Invertzucker enthaltende Syrupe oder Rübenzuckermelassen; eine genaue Methode zur Ermittelung der Bestandtheile derartiger Mischungen giebt es bisher überhaupt nicht, weder eine chemische, noch eine optische, noch eine gährungstechnische (MAYRHOFER, Centr. 95, 898), und wo eine solche Prüfung verlangt wird, z. B. zu manchen steuerlichen Zwecken, muss man

sich einer conventionellen, d. h. auf willkürlichen Voraussetzungen und Annahmen beruhenden, bedienen.

Ein gewichtsanalytisches Trennungsverfahren für Rohrzucker, Glykose, und Fruktose, auf den Eigenschaften der mit überschüssigem ammoniakalischem Bleiessig gefällten Bleiverbindungen beruhend, stellte WINTER in Aussicht (Z. 38, 783): das Bleisaccharat sollte sich unmittelbar mit Wasser auslaugen, das Bleiglykosat durch Kohlensäure, das Bleifruktosat aber nur durch Schwefelwasserstoff zersetzen lassen. Nähere Angaben fehlen jedoch bisher.

### f) Rohrzucker neben Dextrin.

Der qualitative Nachweis von Dextrin neben Saccharose geschieht nach SCHEIBLER (Z. 20, 352) am besten durch Fällen einer Lösung des zu untersuchenden Zuckers mit etwa 4 Vol. absoluten Alkoholes, wobei eine milchige Trübung entsteht, oder durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Jodlösung, die eine wein- bis purpurrothe Färbung bewirken; doch geben nicht alle Dextrine diese Reaction, wie denn überhaupt unter dem Namen Dextrin kein einheitlicher Körper verstanden werden kann.

Quantitativ suchten RUMPF und HEINZERLING (F. 1871, 216) die Saccharose durch Inversion und Titration mit Kupferlösung zu bestimmen, doch ergiebt dies nach SCHEIBLER (Z. 21, 322) keine guten Resultate, was leicht begreiflich ist, da die Dextrine selbst mehr oder weniger reducirend wirken (SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 23, 3060). Günstige Ergebnisse liefert die optische Inversionsmethode, da unter den Bedingungen des CLERGET'schen Verfahrens das Dextrin ganz oder fast unverändert bleibt (REICHARDT und BITTMANN, Z. 32, 764; WEBER und MACPHERSON, Am. 17, 312); nach KJELDAHL (Ö. 10, 879) kann man sich auch des Invertins mit gutem Erfolge bedienen. SCHEIBLER versuchte, das Dextrin mittelst Knochenkohle aus der Lösung zu absorbiren (Z. 21, 322), WACHTEL es als Baryumverbindung abzuscheiden (Ö. 6, 336), DIETRICH (F. 1877, 479), CUISINIER (S. ind. 23, 325), und HERZFELD (Z. 39, 321) es dialytisch vom Rohrzucker zu trennen; alle diese Methoden sind jedoch nicht genügend ausgearbeitet.

### g) Rohrzucker neben Glycerin.

Falls nicht noch andere optisch-active Substanzen neben dem Rohrzucker vorhanden sind, kann dieser am einfachsten polari-

metrisch bestimmt werden, z. B. auch bei der Seifenanalyse (WILSON, N. 64, 28). Anderenfalls lässt sich der Zucker nach PALM (D. 167, 224) dadurch isoliren, dass man das durch Erwärmen wasserfrei gemachte Glycerin mit Chloroform aufnimmt, filtrirt, und den ungelöst zurückbleibenden Zucker mit Chloroform auswäscht. Als qualitativen Nachweis empfiehlt HAGER (F. 7, 267) 5 Tropfen des fraglichen Glycerins mit 100 Tropfen Wasser, 1 Tropfen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,30, und 3 bis 4 cg molybdänsauren Ammoniaks zu mischen, und aufzukochen; bei Gegenwart von Zucker entsteht eine schöne blaue Färbung.

Die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Glycerin neben Rohrzucker (und anderen Zuckern) ist hauptsächlich wichtig für die Weinanalyse, auf die jedoch an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann. In der Regel wird der Zucker an Kalk gebunden, und dann das Glycerin mittelst Aetheralkohol ausgezogen; die Methode ist jedoch nach KULISCH (Chz. 18, R, 248) unsicher, und schwierig zu handhaben, da es keineswegs leicht ist, allen Zucker an Kalk zu binden, ein freier Antheil desselben aber in Lösung gehen kann, und die Löslichkeit des Glycerins stark vermindert, welche letztere überdies auch von der Menge des angewandten Lösungsmittels stark beeinflusst wird.

### h. Benzoësäuresulfinid (sog. Saccharin) und p-Phenetolcarbamid (sog. Dulcin oder Sucrol) neben Rohrzucker.

Nachweis und Bestimmung dieser Substanzen neben Saccharose erfolgen genau nach denselben Methoden, die zu gleichem Zwecke bei Beschreibung des Traubenzuckers angegeben wurden.

## B. Die Trehalose (Mykose, Trehabiose).

Vorkommen und Darstellung. Die Trehalose wurde von WIGGERS (A. 1, 129) und MITSCHERLICH (J. ph. I, 73, 68) im sog. Mutterkorne aufgefunden, d. i. in den Sclerotien von Claviceps purpurea, welche etwa 1 Proc. der Trockensubstanz von dieser Zuckerart enthält, und sie zuweilen auch an den Conidienlagern in klebrigen, Honigthau-ähnlichen Tropfen ausscheidet. Spätere Untersuchungen zeigten, dass Trehalose in sehr vielen Hut- und Schimmelpilzen vorhanden, und ziemlich allgemein verbreitet ist, jedoch hauptsächlich nur in gewissen

Theilen derselben, und zu gewissen Zeiten der Vegetation; häufig findet man z. B. während der ersten Entwickelungsperiode nur Trehalose vor, später Trehalose und Mannit, und zuletzt nur Mannit (MÜNTZ, A. ch. V, 8, 60; BOURQUELOT, C. r. 111, 578), zuweilen auch erscheint die Trehalose erst im Augenblicke der Bildung des Fruchtkörpers, wie bei Sclerotinia tuberosa, oder im Augenblicke der Oeffnung desselben, wie bei Phallus impudicus, Boletus satanas, und Sterigmatocystis nigra (BOURQUELOT, J. ph. V, 27, 113). Die genannten Pilze führen 2,3 bis 4,4 Proc. Trehalose, Agaricus muscarius, Agaricus sulfureus, Agaricus sambucinus, Fungus sambuci, und Boletus cyanescens bis 10 Proc. der Trockensubstanz (MÜNTZ, C. r. 79, 1182; A. ch. V, 8, 60), und 36 durch BOURQUELOT (C. r. 108, 568) untersuchte Species von Boletus, Amanita, Pholiota, Hypholoma und Lactarius, 0,7 bis 1 Proc.; die Vertheilung in den einzelnen Organen der Pflanze ist jedoch keine gleichmässige, so z. B. enthalten die Stiele von Boletus edulis und Boletus aurantiacus 2,45 bezw. 0,58 Proc. Trehalose, die Hüte 1,38 bezw. 0,41 Proc. (neben etwas Traubenzucker und Mannit), und das Röhrengewebe gar keinen Zucker (BOURQUELOT, J. ph. V, 24, 551). Alle diese Angaben beziehen sich jedoch nur auf die frisch extrahirten Pilze, denn beim Trocknen, ja manchmal (z. B. bei Lactarius piperatus) schon nach mehrstündigem Liegen, ist die Trehalose gänzlich verschwunden und in Mannit übergegangen (BOURQUELOT, C. r. 108, 568; 111, 534); es scheint jedoch, dass nicht das Trocknen an sich, sondern die Fortdauer des Lebensprocesses der Pilze das Verschwinden der Trehalose bedingt, denn diese bleibt fast völlig erhalten, wenn man die frisch gepflückten Pilze sogleich der andauernden Einwirkung von Chloroformdämpfen aussetzt (BOURQUELOT, Centr. 94 b., 482). — Reich an Trehalose sind auch manche Schimmelpilze während ihrer Entwickelungszeit, z. B. Aspergillus niger und andere Aspergillussarten (BOURQUELOT, C. r. 117, 826).

Bis 20 Proc. Trehalose enthält nach BERTHELOT (A. ch. III, 55, 272) die sogen. Trehalamanna, die aus den, auf einigen Distel- und Echinopsarten vorkommenden Cocons (?) eines in Syrien und Persien heimischen Rüsselkäfers, nach GUIBOURT (C. r. 46, 1213) Larinus nidificans, stammt, und zuerst wohl in der persischen Pharmakopöe des Abu-Mansur Muwaffak (980 n. Chr.) erwähnt wird. Näheres über die Entstehung dieser Manna ist nicht bekannt, doch soll sie nach APPING (1885) kein unmittelbares

Product des Rüsselkäfers sein; möglicherweise handelt es sich daher nicht um Cocons, sondern um Concretionen oder verhärtete Ausschwitzungen seitens der verletzten Pflanze.

Neben Trehalose enthält die Trehalamanna noch ein eigenthümliches, schon von GUIBOURT und von APPING bemerktes, aber erst von SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 26, 1331; N. Z. 30, 264) genauer untersuchtes Kohlenhydrat, das Trehalum, das vermuthlich in näherer Beziehung zur Trehalose steht; ob dasselbe aber schon als solches in der Pflanze vorkommt, konnte bisher nicht ermittelt werden. Zieht man die, zunächst mit viel heissem Alkohol erschöpfte Manna mit heissem Wasser aus, filtrirt durch einen heizbaren Trichter, und lässt erkalten, so scheidet sich das Trehalum als weisser Niederschlag aus, den man mit kaltem Wasser wäscht, und dann einige Male aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bei 100 bis 105° getrocknet, bildet es ein zartes, rein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver sehr kleiner prismatischer Krystalle der Formel $C_{24}H_{42}O_{21}$(?); es schmilzt noch nicht bei 240°, verkohlt bei weiterem Erhitzen am Platinbleche, ist so hygroskopisch, dass es binnen 48 Stunden bis 25 Proc. Wasser anzieht, löst sich bei 16 bis 18° in 1667, bei 100° in 56 Thln. Wasser, giebt beim Abkühlen eine stark übersättigte Lösung, ist in heissem Alkohol von 50 Proc. wenig, in solchem von 30 Proc. ziemlich löslich, und zeigt Rechtsdrehung, $\alpha_D = +179°$. Trehalum löst sich nicht in Kupferoxydammoniak, wirkt nicht reducirend, verbindet sich auch nicht mit Phenylhydrazin, und wird beim achtstündigen Erhitzen mit 10 Thln. fünfprocentiger Schwefelsäure am Wasserbade, zum Theil auch beim Erhitzen mit etwas Wasser auf 105 bis 110° hydrolysirt, wobei ausschliesslich d-Glykose verbleibt; Hefe, Invertin und Diastase bewirken keine, Ptyalin nur eine schwache Hydrolyse. Suspendirt man Trehalum in Wasser und setzt Kali zu, so erfolgt Schwellung, und schliesslich bildet sich eine Lösung, aus der Alkohol eine Kaliumverbindung fällt; mit Barytwasser und ammoniakalischem Bleiessig entstehen weisse Niederschläge, und beim Acetyliren erhält man eine weisse, amorphe, in Alkohol unlösliche, in Benzol und Chloroform lösliche Acetylverbindung, die erst oberhalb 240° schmilzt. Alkoholische Jodlösung färbt das feste Trehalum violett, das gelöste weinroth. Beim mehrstündigen Erhitzen des Trehalums auf 155 oder 180 bis 183° entstehen verschiedene, den Dextrinen analoge Trehaline, weisse amorphe Pulver, die in Wasser löslich, in Alkohol un-

löslich sind, reducirend wirken, mit Phenylhydrazin reagiren, und sich mit Jodlösung rothviolett färben.

Wie man sieht, gleicht das Trehalum in vieler Hinsicht vollständig dem Amylum, und es ist daher vielleicht nicht unmöglich, dass z. B. BOURQUELOT's Angabe über das Vorkommen von Stärke im Boletus pachypus (J. ph. V, 24, 197) auf einer Verwechselung mit Trehalum beruht.

Behufs Darstellung der Trehalose kocht man am besten die Trehalamanna, oder die betreffenden frisch gepflückten und gut zerkleinerten Pilze mit viel starkem Alkohol aus, und lässt erkalten, wobei zumeist sogleich Krystallisation erfolgt (MÜNTZ, C. r. 79, 1182); wässerige Auszüge müssen mittelst Bleiessig gereinigt, mit Schwefelwasserstoff entbleit, und sorgfältig zur Syrupdicke eingedampft werden.

Eigenschaften. Die Trehalose hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, welche auch ihre Moleculargrösse richtig darstellt (WINTERSTEIN, B. 26, 3094 und H., 19, 70; MAQUENNE, C. r. 112, 947), und krystallisirt nach WIGGERS (A. 1, 109) aus Wasser und Weingeist in grossen, gut ausgebildeten, farblosen, glasglänzenden Prismen des rhombischen Systemes vom Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}6814 : 1 : 0{,}4171$, $\beta = 111^\circ\ 31'$ (SCHEIBLER, B. 13, 2320). Rasch erhitzt, schmilzt sie bei 100°, verliert aber erst bei 130° ihr Krystallwasser, wird wieder fest, und schmilzt abermals bei etwa 200°, oder etwas darüber; langsam erhitzt, bleibt sie bis etwa 200° fest, und schmilzt erst bei weiterem Erhitzen (210°?) unter Zersetzung und Caramelbildung (MITSCHERLICH, a. a. O.; BERTHELOT, a. a. O.). In Wasser löst sie sich leicht (in 1,7 Thln.) zu einer sehr süss schmeckenden Lösung; in kaltem Alkohol ist sie wenig, in heissem Alkohol ziemlich, in Aether gar nicht löslich. Das Drehungsvermögen des Trehalose-Hydrates beträgt, unabhängig von der Temperatur, $\alpha_D = +197{,}28^\circ$ nach APPING, und $\alpha_j = +199^\circ$ (entsprechend etwa $\alpha_D = +173{,}3^\circ$) nach BERTHELOT; beim Auflösen entwässerter Trehalose findet man sogleich das nämliche Drehungsvermögen. Die Verbrennungswärme der wasserfreien Trehalose beträgt, bei constantem Volum 3947,0 cal. für 1 g und 1349,9 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 1349,9 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme ist 537,1 Cal.; für das Hydrat lauten die betreffenden Zahlen 3550,3 cal., 1345,3 cal., 1345,3 Cal., und 679,7 Cal., (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305); die Aufnahme des Hydratwassers ist mit einer Wärmeentwickelung von 4,6 Cal. verbunden.

Verdünnte heisse Säuren bewirken Hydrolyse, deren alleiniges Product, entgegen älteren Angaben von BÖNING, APPING und DRAGENDORFF (Centr. 87, 1374), d-Glykose ist (SCHEIBLER, B. 18, 646; WINTERSTEIN, a. a. O.; MAQUENNE, C. r. 112, 947); vermuthlich sind die zuerst genannten Forscher durch die Schwierigkeit, mit der die Inversion erfolgt, irre geführt worden, man muss nämlich nach WINTERSTEIN sechs Stunden mit fünfprocentiger Schwefelsäure kochen, um das Maximum derselben zu erreichen, wobei sich dann 99,45 Proc. der theoretischen Menge Traubenzucker nachweisen lassen. Bei der Hydrolyse wird eine Wärmemenge von 2,5 Cal. frei (STOHMANN und LANGBEIN, a. a. O.).

Von kochenden Alkalien wird die Trehalose nicht angegriffen, auch reducirt sie FEHLING'sche Lösung nicht, und reagirt nicht mit Phenylhydrazin, so dass jedenfalls die Aldehydgruppen beider Molecüle d-Glykose in veränderter Bindungsform vorhanden sind (WINTERSTEIN, a. a. O.; MAQUENNE, a. a. O,). Verdünnte Salpetersäure oxydirt sie zu Oxalsäure; andere Säuren, namentlich Schleimsäure, sind nicht vorhanden.

Der alkoholischen Gährung ist die Trehalose mit Hefe nicht fähig, wohl aber, bei Luftabschluss, mit verschiedenen Schimmelpilzen, z. B. Mucor Mucedo, Aethalium septicum, und anderen (MÜNTZ, B. 8, 134); vermuthlich hängt dies damit zusammen, dass das Invertin der Hefe, wie auch Emulsin und Diastase, die Trehalose nicht zu verändern vermögen, während viele Schimmelpilze, z. B. Aspergillus niger, ein Enzym (Trehalase genannt) enthalten, welches unterhalb 53° diese Zuckerart mit Leichtigkeit invertirt, bei 63° aber schon zerstört wird (BOURQUELOT, C. r. 117, 826). Der, fälschlich Ananas-„Hefe“ genannte Schimmelpilz, vergährt die Trehalose ebenfalls (KAYSER, Centr. 92, 483), nicht aber der Bacillus orthobutylicus (GRIMBERT, J. ph. V, 29, 281).

Mit ammoniakalischem Bleiessig giebt Trehalose eine Bleiverbindung, die jedoch nicht näher untersucht ist; mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine bei 100° zerfallende Sulfosäure (?), mit Salpetersäure eine schwach explosive, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nitroverbindung. Von Essigsäure, Buttersäure, Benzoësäure und Stearinsäure wird die Trehalose nach BERTHELOT leicht esterificirt; MAQUENNE (C. r. 112, 947) gewann das Octacetat als weisse, krystallinische, bei 87° schmelzende Masse, aus der Baryt bei 100° den Zucker unverändert wieder abscheidet. Mit Phenylhydrazin giebt Trehalose kein Hydrazon oder Osazon (FISCHER, B. 17, 579; WINTERSTEIN, a. a. O.).

Nachweis. Die sichere Erkennung der Trehalose in Syrupen, Extracten, u. s. f., welche deren Gegenwart vermuthen lassen, erfolgt nach BOURQUELOT (J. ph. V, 24, 524), indem man eine reine Glasplatte schwach mit einem Krystalle der reinen Zuckerart reibt, und sofort einen Tropfen des Syrups auf die nämliche Stelle bringt; es beginnt sogleich eine charakteristische Krystallisation, welche die vorher unsichtbaren Reibungslinien erkennbar macht.

## C. Der Milchzucker (Laktose, Laktobiose).

### 1. Vorkommen und Darstellung.

Der Milchzucker, — zuerst von FABRICIO BARTOLETTI zu Bologna in der „Encyclopaedia dogmatica“ (1615) beschrieben, um 1700 von TESTI, und 1715 von VALLISNERI in der Schrift „De praestantia lactis“ als neu entdecktes Arzneimittel angepriesen —, findet sich in der Milch der Säugethiere, und wird hauptsächlich aus Kuhmilch gewonnen, indem man das Caseïn durch Lab fällt, das Filtrat (die Molken) zum Syrup verdunstet, und die ausgeschiedenen unreinen Krystalle wiederholt aus Wasser umkrystallisirt; häufig werden hierbei Klärungs- und Entfärbungsmittel verschiedener Art benutzt, und zuweilen wird auch Alkohol zum Ausfällen des Zuckers aus den eingedickten Molken angewendet.

Der Gehalt der Milch an Milchzucker ist nicht nur bei verschiedenen Arten Säugethieren, sondern auch bei Angehörigen der nämlichen Art ein ziemlich wechselnder, und hängt in hohem Grade von Rasse und Individualität ab, ferner von der Dauer der Lactationsperiode, vom sexuellen Zustande, von der Art, Menge und Zusammensetzung der Nahrung, von etwaiger Arbeitsleistung, von Wartung und Pflege (besonders der Haut), und von der Temperatur der umgebenden Luft; ausserdem machen sich noch tägliche Schwankungen bemerkbar, und solche, die mit der Tageszeit der Milchentnahme in Zusammenhang stehen, so dass sich allgemein gültige Zahlen nicht wohl angeben lassen.

Die Kuhmilch enthält in der Regel 4 bis 5 Proc. Milchzucker; PAGNOUL fand im Durchschnitte zahlreicher Analysen 4,41 Proc. im Minimum und 5,23 Proc. im Maximum (Bl. Ass. 4, 101), KLINGER, 3,67 Proc. im Minimum und 5,67 Proc. im Maximum (Chz. 10, R. 226), LEHMANN im Mittel 4,5 Proc. (Chz. 18, 184),

RASPE (Centr. 87, 74) 4,6 Proc., HEUBNER (Centr. 94 b., 896) 5,1 Proc.; die Milch von Simmenthaler, Ostfriesischen und Yersey-Kühen ergab nach KIRCHNER (Centr. 90 b., 790) 5,48, 5,29, und 6,07 Proc., die von Höhenrindern 4,38 bis 5,81 Proc., die von Niederrindern 4,16 bis 4,53 Proc. Bedenkt man, dass eine Tagesmenge von 34 bis 36 Litern Milch eine zu Beginn der Laktation nicht selten, eine solche von 23 bis 28 Litern sogar eine häufig vorkommende ist, und dass späterhin immer noch 16 bis 17 Liter, und schliesslich wenigstens noch 10 bis 11 Liter gewonnen werden können, so stellt sich die Production des Organismus an Milchzucker als eine quantitativ sehr beachtenswerthe dar.

Ferner zeigt an Milchzucker: die Milch der Hunde 0,98 bis 3,85 Proc. (VOIT, Biol. 5, 136), der Delphine 1,33 Proc. (?, PURDIE 1885), der Schweine 1,59 bis 3,84 Proc. (LINTNER, Centr. 86, 447; GOHREN, L. V. 7, 351), der Ziegen 3,26 bis 5,77 Proc. (STOHMANN), der Schafe 3,43 bis 6,62 Proc. (KIRCHNER, a. a. O.; STROHMER, Ö. 22, 368; BESANA, Chz. 16, 1598), der Pferde 4,72 bis 7,32 Proc. (VIETH, L. V. 31, 356; SCHRODT, L. V. 23, 311), der Katzen 4,91 Proc. (COMAILLE, C. r. 63, 692), der Esel 5,29 bis 7,63 Proc. (PÉLIGOT, C. r. 3, 414; DENIGÈS; J. ph. V, 27, 413), der Lamas 5,60 Proc. (DOYÈRE), der Kameele 5,78 Proc. (DRAGENDORFF), der Maulthiere 6 Proc. (AUBERT und COLBY, Centr. 93 b., 769), und der Elephanten 7,27 bis 7,39 Proc. (DOREMUS, Centr. 90 b., 209).

In der Frauenmilch sind, nach KIRCHNER (a. a. O.), PALM (F. 26, 319), FOCKE (Centr. 87, 1049), LEHMANN (Chz. 18, 184), und PFEIFFER (Chz. 18, 1543) minimal etwa 4 Proc. vorhanden, meistens aber 5 bis 6,5 Proc., doch fanden SZILASI (Chz. 14, 1202) und HEUBNER (Centr. 94 b., 896) nicht selten 6 bis 7,5 Proc., und RASPE (Centr. 87, 84) selbst bis 8,3 Proc. Durchschnittswerthe lassen sich nicht aufstellen, um so mehr als schon bei der nämlichen Milchentnahme die einzelnen Theile der Milch beträchtliche Schwankungen aufweisen, indem z. B. das erste Drittel 5,50 Proc., das zweite 5,70 Proc., und das dritte wieder nur 5,10 Proc. Milchzucker führen kann.

Auch das Colostrum besitzt einen nicht unbedeutenden, nach Beginn der eigentlichen Laktationsperiode rasch ansteigenden Milchzuckergehalt. Bei Frauen fand z. B. CLEMM vier Wochen vor der Geburt 1,73 bis 1,95 Proc., 17 bezw. 9 Tage vor der Geburt 4,07 bezw. 3,64 Proc., und 1 bezw. 2 Tage nach der Geburt 5,10 bezw. 6,10 Proc., desgleichen PFEIFFER am ersten und zweiten Tage nach der Geburt 2,7 bis 3,5 Proc., in der

ersten, zweiten und dritten Woche 4,0, 4,8, und 5,2 Proc., und späterhin (bis zum fünften Monate allmählich ansteigend) 5,7 bis 6,5 Proc. Im Colostrum der Kühe ist nach EUGLING, gleich nach der Geburt 3 Proc. Milchzucker enthalten, nach 10, 24, 48 und 72 Stunden 1,42, 2,85, 3,46 und 4,10 Proc. und nach VAUDIN (Bl. III, 11, 623) und HOUDET (Centr. 94 b., 526) vor dem Kalben 1,52 Proc., gleich nachher 1,02 bis 2,86 Proc., und mehrere Tage später 4,07 Proc. Im Colostrum der Schafe beträgt der Milchzuckergehalt meist 4 bis 5 Proc., kann aber auch bis 8 Proc. ansteigen (WEISKE); EUGLING glaubt übrigens, dass ein Theil des im Colostrum enthaltenen Zuckers, nicht Milchzucker, sondern Traubenzucker sei.

Nach HOFMEISTER (H. 1, 101) tritt Milchzucker, bei gewissen Störungen des Wochenbettes, z. B. bei der sogen. Milchstauung, auch im Harne der Wöchnerinnen auf.

Alle die aufgezählten Milcharten liefern, wie eine besondere Untersuchung von DENIGÈS (J. ph. V, 27, 413) gezeigt hat, den nämlichen Milchzucker, und die gegentheiligen Angaben anderer Forscher, z. B. ESBACH'S, beruhen entschieden auf Irrthum. — Ueber Art und Ort der Bildung des Milchzuckers gehen die Ansichten noch auseinander; nach BERT (C. r. 98, 775) entsteht der Milchzucker in der Leber aus einem glykogenartigen Körper, wird durch das Blut in die Brustdrüse gebracht, und von dieser nur ausgeschieden; nach CREMER (Biol. 31, 211) bilden ihn die Brustdrüsen vermittelst einer specifischen, stereochemisch umlagernden Wirkung aus Traubenzucker, nach FISCHER (B. 27, 1525) aus Maltose, nach MÜNTZ (C. r. 102, 681) bewirken sie seine Synthese aus d-Glykose und d-Galaktose, welche letztere den schleim- und gummihaltigen Bestandtheilen der Nahrungspflanzen entstammt; LANDWEHR betrachtet den „thierischen Gummi“ als Quelle des Milchzuckers (Pf. 40, 21), HERZ das thierische Amyloid (Chz. 16, 1594), BÉCHAMP (Chz. 15, 1126) und THIERFELDER (Pf. 32, 619) ein dem Glykogen ähnliches Galaktogen, das durch ein Enzym zu Milchzucker hydrolysirt werden soll. Nach PAVY endlich ist der Milchzucker ein unmittelbares Spaltungsproduct der Proteïde.

Ueber das Vorkommen des Milchzuckers im Pflanzenreiche ist Sicheres nicht bekannt; BOUCHARDAT (C. r. 73, 462) glaubt ihn in der reifen Frucht der westindischen Pflanze Achras sapota nachgewiesen zu haben.

## 2. Physikalische Eigenschaften.

Der Milchzucker tritt in fünf verschiedenen Modificationen auf: einer krystallisirten wasserhaltigen, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ (α), drei krystallisirten wasserfreien (β, γ, δ), und einer amorphen, wasserfreien, nur in Lösungen beständigen (ε).

Die Modification α hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, welche auch die Moleculargrösse richtig wiedergiebt (Tollens und Mayer, B. 21, 1569; Brown und Morris, N. 57, 196). Sie bildet grosse, wohl entwickelte, durchsichtige, doppeltbrechende, leicht spaltbare Krystalle, die nach Schabus rhombisch-hemiëdrisch sind und das Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}3259:1:1{,}6092$ haben, nach Wulff aber vielleicht dem monoklinen Systeme angehören (Z. 38, 1089), und nach Traube bestimmt monoklin, mit dem Axenverhältnisse $a:b:c = 0{,}3677:1:0{,}2143$, $\beta = 109^0\,47'$ sind; sie schmecken schwach süss, besitzen das specifische Gewicht 1,534 nach Filhol, 1,5384 nach Boedeker, 1,525 nach Schroeder, und 1,534 nach Joule und Playfair, zeigen zwischen 0 bis 100° die cubische Ausdehnung 0,00911, und verhalten sich pyroelektrisch ganz ebenso wie Rohrzucker-Krystalle (Hankel, P. II, 13, 640; Curie, C. r. 91, 294). Das Krystallwasser entweicht bei 24 stündigem Erwärmen auf 100° im Wasserbade nicht (Jones, Chz. 13, R. 140), sondern wird erst durch Erhitzen auf 145 bis 150° ausgetrieben, wobei aber schon beginnende Zersetzung zu bemerken ist; vermischt man jedoch concentrirte, heisse, wässerige Milchzuckerlösung mit 5 Vol. absoluten Alkohols, so fällt der Milchzucker als krystallinisches Pulver aus, das bei 100° getrocknet der Formel $5\,C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,H_2O$ entspricht, das Krystallwasser schon bei 127 bis 130° ohne jede Zersetzung verliert, und sich erst bei 180° zu bräunen beginnt (J. pr. II. 31, 288).

Der krystallisirte Milchzucker löst sich nach Dubrunfaut (C. r. 42, 228) in 5,87 Thln. Wasser von 10°, und in 2,5 Thln. von 100°. Die bei 10° gesättigte Lösung enthält 14,55 Proc. des Hydrates, und hat das spec. Gew. 1,055; beim freiwilligen Verdunsten bleibt die Lösung übersättigt, und erst bei einer Concentration von 21,64 Proc. (spec. Gew. 1,063) beginnt sie Krystalle abzuscheiden. Bei heiss gesättigten Lösungen tritt das Phänomen der Uebersättigung noch deutlicher hervor, und sie können, in Glasröhren eingeschlossen, vollständig abgekühlt werden, ohne dass Krystallisation eintritt (Lieben, Centr. 56, 548).

Die einprocentige wässerige Lösung zeigt nach ARRHENIUS (Z. Ph. 1, 285) die relative innere Reibung 1,046 bei 0°, und 1,040 bei 24,7°. Bezeichnet man mit $z$ die specifische Zähigkeit (auf Wasser = 1 bezogen), mit $x$ die Concentration (ausgedrückt in Bruchtheilen jener der Normallösung mit 1 g-Mol. im Liter), und mit $A$ eine Constante, so hat man $z = A^x$, und $A$ ist bei 0° = 1,046, und bei 25° = 1,040.

In starkem Alkohol und in Aether ist der krystallisirte Milchzucker unlöslich, und schon in Alkohol von 60 Proc. kaum mehr löslich (VULPIUS, A. ph. III, 24, 299); 100 g Methylalkohol nehmen bei 19,5° 0,084 g auf (LOBRY DE BRUYN, Z. Ph. 10, 784). In heissem Eisessig und in heisser Essigsäure von 97 bis 98 Proc. ist er sehr wenig löslich, und krystallisirt beim Erkalten völlig wieder aus (SCHIFF, A. 244, 19).

In wässeriger Lösung zeigt der krystallisirte Milchzucker Rechtsdrehung, und zwar wird angegeben:

| | |
|---|---|
| $\alpha_j = + 60{,}23°$, BIOT | $\alpha_j = + 57{,}50°$, JONES |
| „ $= + 59{,}30°$, BERTHELOT | „ $= + 56{,}40°$, ERDMANN |
| „ $= + 59{,}17°$, MILLS u. HOGARTH | „ $= + 55{,}40°$, PERSOZ |
| „ $= + 58{,}94°$, PELLET und BIARD | „ $= + 55{,}30°$, DUBRUNFAUT; |

ferner für den gelben Strahl:

| | |
|---|---|
| $\alpha_D = + 54{,}2$, POGGIALE | $\alpha_D = + 52{,}50$, DUBRUNFAUT |
| „ $= + 53{,}63$, HESSE | „ $= + 52{,}50$, WILEY |
| „ $= + 53{,}30$, HOPPE-SEYLER | „ $= + 52{,}39$, SCHMOEGER |
| „ $= + 52{,}70$, TOLLENS und KENT | „ $= + 51{,}90$, JONES |
| „ $= + 52{,}53$, SCHMOEGER | „ $= + 51{,}50$, ERDMANN |
| „ $= + 52{,}53$, HAMMERSCHMIDT | „ $= + 51{,}50$, PERSOZ. |

Nach SCHMOEGER (B. 13, 1922) gilt die Drehung $\alpha_D^{20} = + 52{,}53°$ unverändert für alle Lösungen von Milchzuckerhydrat, bis $c = 36$. Die Beobachtung HESSE's (A. 176, 99), der die Rotation verdünnter Lösungen mit steigender Concentration abnehmend fand, und darauf hin die Formel

$$\alpha_D = 54{,}54 - 0{,}557\,c + 0{,}05475\,c^2 - 0{,}001774\,c^3$$

aufstellte, beruht nach SCHMOEGER auf Irrthum; mit steigender Temperatur hingegen nimmt die specifische Drehung etwas ab, und zwar in der Nähe von 20° für jeden Grad CELSIUS um 0,075° (SCHMOEGER, a. a. O.; RICHMOND, Centr. 93, 101).

Die **frisch** dargestellte, wässerige Lösung zeigt Multirotation, und zwar beträgt nach DUBRUNFAUT (C. r. 42, 228) $\alpha_j = + 93{,}28°$, nach MILLS und HOGARTH $\alpha_j = + 92{,}63°$, nach HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 939) $\alpha_D = + 86{,}9$ bis $+ 85{,}6$, nach SCHMOEGER (Bl. 13,

1931) $\alpha_D = + 84{,}05^0$, und nach HESSE (A. 176, 99) $\alpha_D = + 80{,}68^0$. TOLLENS und PARCUS (A. 257, 170) fanden, für eine Lösung von 4,841 g zu 100 ccm, acht Minuten nach dem Lösen $\alpha_D = + 82{,}91^0$, und dann

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| nach 10 Minuten | $\alpha_D$ | $= + 82{,}56^0$ | nach 2 | Stunden | $\alpha_D$ | $= + 62{,}17^0$ |
| „ 20 „ | „ | $= + 79{,}69^0$ | „ 4¼ | „ | „ | $= + 54{,}32^0$ |
| „ 45 „ | „ | $= + 73{,}26^0$ | „ 6 | „ | „ | $= + 53{,}43^0$ |
| „ 60 „ | „ | $= + 70{,}04^0$ | „ 24 | „ | „ | $= + 52{,}53^0$ |

ferner für eine Lösung von 7,062 g zu 100 ccm, 25 Minuten nach dem Lösen $\alpha_D = + 78{,}86^0$, nach 40 Minuten $\alpha_D = + 74{,}94^0$, nach 2 Stunden $\alpha_D = + 61{,}70^0$, nach 5 Stunden $\alpha_D = + 54{,}25^0$, und nach 24 Stunden constant $\alpha_D = + 52{,}53^0$. Die Multirotation verschwindet also in der Kälte nur allmählich, und zwar anfangs am raschesten, später aber immer langsamer (URECH, B. 15, 2132); die aus den Zeiten und den zugehörigen Drehungen construirte Curve, welche den Uebergang der Multirotation zur normalen Rotation darstellt, hat dieselbe Gestalt, wie die für den Verlauf der Rohrzucker-Inversion gültige, und lässt sich in die nämliche Formel fassen wie diese (URECH, B. 16, 2270). Beim Erhitzen frisch bereiteter Lösungen des Milchzuckerhydrates verschwindet die Multirotation sehr rasch, besonders in Gegenwart kleiner Mengen verdünnter Mineralsäuren. Löst man Milchzuckerhydrat in Ammoniakwasser von 3 bis 30 Proc., so stellt sich stets sofort die normale Drehung ein (URECH, B. 15, 2132); dieselbe Erscheinung bewirkt aber, nach SCHULZE und TOLLENS (A. 271, 219; Z. 42, 750) schon Ammoniakwasser von 0,1 Proc. Eine Lösung von 2,01 g Milchzucker in 20 ccm Wasser zeigte nach 30 Minuten $\alpha_D = + 72{,}34^0$, und nach 20 Stunden $\alpha_D = + 52{,}04^0$, eine solche in 20 ccm 0,1 proc. Ammoniakwasser aber schon nach 9 Minuten $\alpha_D = + 52{,}01^0$.

Alkalien vermindern die specifische Drehung des Milchzuckerhydrates (DUBRUNFAUT, C. r. 42, 228); für eine Lösung von je 1 Mol. krystallisirtem Milchzucker und 1 Mol. Natron in Wasser beträgt, nach HESSE (A. 176, 101), bei $c = 3$ anfangs $\alpha_D^{15} = + 45{,}5^0$ und nach 24 Stunden constant $\alpha_D^{15} = + 12{,}57^0$.

Die Modification $\beta$ hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, und entsteht als weisse hygroskopische Masse beim Erhitzen des Milchzuckerhydrates auf 130°, wobei dasselbe, ohne zu schmelzen, sein Krystallwasser vollständig verliert. Der auf diese Weise entwässerte Milchzucker verhält sich in optischer Beziehung genau so wie das Hydrat, und zeigt die nämliche Multirotation und

constante Drehung wie dieses. In Berührung mit Wasser tritt anfangs Wärmeentwickelung ein, bis das entzogene Krystallwasser wieder gebunden ist; nach STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) beträgt diese + 6,2 Cal., nach JORISSEN und VAN STADT 6,16 bis 6,20 Cal. (J. pr. II, 51, 102). Weiterhin erfolgt dann, unter geringer Temperaturerniedrigung die Auflösung (HESSE a. a. O.; ERDMANN, a. a. O.).

Die Modification $\gamma$ erhält man nach SCHMOEGER (B. 13, 1915; 25, 1455) und ERDMANN (B. 13, 2180), indem man eine Lösung von 2 bis 6 g Milchzuckerhydrat, in einer Porcellan- oder Platinschale, auf einem lebhaft siedenden Wasserbade, mit oder ohne Umrühren, vollständig zur Trockne verdampft, wobei zuletzt die ganze Lösung zu einer porösen, aus kleinen wasserfreien Krystallen bestehenden, nicht hygroskopischen Masse erstarrt. Eine kalte wässerige Lösung der Modification $\gamma$ zeigt Halbrotation, d. h. sie besitzt anfangs ein schwächeres Drehungsvermögen, $\alpha_D = + 32,8^0$, welches bei $0^0$ langsam, bei $100^0$ fast sofort, in die constante Drehung $\alpha_D = + 52,53^0$ übergeht, und sich zu deren Grösse annähernd so verhält, wie die Ziffer der constanten Drehung zu jener der Birotation, $\alpha_D = + 84,05^0$. Sobald die constante Drehung erreicht ist, hat man wieder eine Lösung gewöhnlichen Milchzuckers vor sich, aus der entweder durch Verdunsten Milchzuckerhydrat, oder durch abermaliges Verkochen die $\gamma$-Modification abgeschieden werden kann. Die Löslichkeit der letzteren ist doppelt so gross wie die des Hydrates, indem 1 Thl. schon in 3 Thln. Wasser in Lösung geht, wobei eine geringe Temperaturerniedrigung eintritt; es lässt sich daher von der $\gamma$-Modification eine doppelt so concentrirte Lösung darstellen, und weil sich diese (wie angegeben) langsam in eine gewöhnliche Milchzuckerlösung verwandelt, so tritt bei längerem Stehen der klaren Lösung bald Trübung ein, und die Hälfte des gelösten Zuckers setzt sich in schönen Krystallen ab. In einer 0,1 Proc. Ammoniak enthaltenden Lösung verschwindet auch die Halbrotation fast sofort; eine Lösung von 2 g halbrotirenden Milchzuckers in 20 ccm Wasser zeigte nach SCHULZE und TOLLENS (a. a. O.) nach 7 Minuten $\alpha_D = + 37,02^0$ und nach 20 Stunden $\alpha_D = + 54,93^0$, eine solche in 0,1 proc. Ammoniakwasser aber schon nach 7 Minuten $\alpha_D = + 55,03^0$.

Nach SCHMOEGER (B. 25, 1455) besitzt die $\gamma$-Modification dieselbe Moleculargrösse wie das Milchzuckerhydrat, auch ändern sich die Dispersion und die Brechungsexponenten während des

Ueberganges des halbrotirenden (sowie auch des birotirenden) Milchzuckers in den constant drehenden nicht im Geringsten, das optische Verhalten ist also weder durch Polymerie, noch durch wechselnden Krystallwassergehalt erklärbar.

Halbrotation beobachtete Urech (B. 15, 2132) auch beim Versetzen einer birotirenden Milchzuckerhydrat-Lösung mit überschüssiger Salzsäure: Es drehten z. B. 3 g Milchzuckerhydrat in 50 ccm Wasser gelöst, anfangs 10° 6′, nach 30 Minuten 7° 50′, nach 2 Stunden 6° 20′; dieselbe Lösung, nebst 1,3 g Salzsäure, drehte nach 10 Minuten 7° 50′, und nach 2 Stunden 6° 20′; wurden aber statt 1,3 g Salzsäure 16 g hinzugefügt, so war die Anfangsdrehung sofort 6°, stieg aber nach 2 Stunden bis auf 10°. Der weitere Verlauf dieser merkwürdigen Erscheinung ist leider nicht untersucht, auch ist nicht festgestellt, ob die halbrotirende Lösung wirklich die $\gamma$-Modification enthält.

Die Modification $\delta$ bildet sich nach Schmoeger (B. 14, 2121; 25, 1455) beim Eindampfen kleiner Mengen verdünnter Milchzuckerlösung (6 bis 7 ccm von 10 Proc.) in sehr dünner Schicht, z. B. in flachen Platinschalen, oder auf Glimmerplatten unter Sandzusatz; sie stellt eine schaumige, nicht hygroskopische Masse dar, besteht aus zahlreichen kleinen wasserfreien Krystallen, bietet aber einen vollständig anderen Anblick dar als die $\gamma$-Modification. Die Moleculargrösse ist die nämliche wie die des Milchzuckerhydrates; die kalt hergestellte wässerige Lösung besitzt sofort das constante Drehungsvermögen, und nur falls ihr eine kleine Menge der $\beta$-Modification beigemischt ist, zeigt sich geringe Multirotation.

Die Modification $\varepsilon$ entsteht beim Lösen der beiden Modificationen $\beta$ und $\gamma$ in Wasser; sie ist amorph (nur in Lösung stabil), besitzt das constante Drehungsvermögen, und ist, obwohl in Lösung enthalten, dennoch wasserfrei. Concentrirt man nämlich die Lösung durch Einkochen am Chlorcalciumbade, so erhöht sich nach und nach ihr Siedepunkt, ohne dass sich der Zucker chemisch oder optisch verändert; bei 111° sind 4 Thle. Zucker in 1 Thl. Wasser gelöst, und bei 115° erstarrt die ganze Lösung als wasserfreier krystallisirter Milchzucker (Erdmann, a. a. O.).

Ueber die Ursachen des Auftretens des Milchzuckers in den beschriebenen fünf Modificationen sind mannigfaltige Ansichten geäussert worden. Dubrunfaut, sowie Urech, vermutheten das Vorhandensein von Polymerie, doch fand in Wirklichkeit Schmoeger die Moleculargrössen des normal-, halb- und multi-rotirenden

Milchzuckers gleich, und ebenso die Dispersion und die Brechungsexponenten der Lösungen identisch. SCHMOEGER dachte anfangs an wechselnde Bindung und Abspaltung von Krystallwasser, erkannte aber diese Voraussetzung später selbst für unzureichend. HESSE, sowie URECH, zogen Ungleichheiten des Volumens der Molecüle in Betracht, bedingt durch deren verschiedene Löslichkeit, und zwar erklärte URECH (B. 16, 2270) den birotirenden Milchzucker für schwerer löslich als den normal drehenden; schüttelt man nämlich gewöhnlichen staubfeinen Milchzucker mit einer, zur völligen Lösung ungenügenden Menge Wasser, so erhält man eine gesättigte birotirende Lösung, in der sich aber, sowie die Birotation sinkt, noch erheblich mehr Milchzucker (bis zum Dreifachen der anfänglichen Menge) lösen soll. ERDMANN führte die Entstehung der Modificationen auf Verschiedenheiten der intramolecularen Bewegungen zurück, ohne sich indessen deutlicher über diese auszusprechen. HAMMERSCHMIDT endlich (Z. 40, 939) sieht in der Existenz der Modificationen eine Bestätigung seiner weiter oben angeführten Multirotations-Theorie: es zeigen nämlich nach ihm das Milchzuckerhydrat und das durch Entwässerung bei 130° gewonnene hygroskopische Anhydrid d-Plusrotation, das durch Einkochen bei 100° ausgeschiedene nicht hygroskopische Anhydrid d-Minusrotation, und die übrigen Anhydridformen constante d-Rotation.

Specifisches Gewicht. Als specifisches Gewicht von Milchzuckerlösungen fand SCHMOEGER bei 20°:

| Procentgehalt | Spec. Gewicht | Procentgehalt | Spec. Gewicht |
|---|---|---|---|
| 2,3544 | 1,0071 | 16,4120 | 1,0631 |
| 2,6242 | 1,0082 | 16,6639 | 1,0642 |
| 4,5820 | 1,0157 | 17,2680 | 1,0666 |
| 4,6688 | 1,0162 | 17,9170 | 1,0694 |
| 4,9346 | 1,0170 | 20,0506 | 1,0783 |
| 5,0949 | 1,0173 | 20,3871 | 1,0799 |
| 5,2109 | 1,0181 | 23,6354 | 1,0939 |
| 8,3068 | 1,0301 | 24,3528 | 1,0972 |
| 10,1650 | 1,0376 | 24,7852 | 1,0992 |
| 10,6006 | 1,0393 | 25,6825 | 1,1033 |
| 11,2220 | 1,0418 | 26,0811 | 1,1049 |
| 11,3794 | 1,0424 | 30,1814 | 1,1233 |
| 11,4324 | 1,0524 | 32,4619 | 1,1341 |
| 14,8548 | 1,0566 | 35,7690 | 1,1492 |
| 15,9500 | 1,0611 | 36,0776 | 1,1513 |

Calorische Eigenschaften. Die Verbrennungswärme des wasserfreien Milchzuckers beträgt nach STOHMANN und LANG-

BEIN (J. pr. II, 45, 305) bei constantem Volumen 3951,5 cal. für 1 g und 1351,4 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 1351,4 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 535,6 Cal.; GIBSON (Z. Ph. 10, 413) fand für die nämlichen Grössen die Werthe 3920,0 cal., 1340,6 Cal., 1340,6 Cal., und 546,4 Cal. Für krystallisirtes Milchzuckerhydrat ermittelten STOHMANN und LANGBEIN 3736,8 cal., 1345,2 Cal., 1345,2 Cal., 610,8 Cal.; GIBSON 3724,0 cal., 1340,6 Cal., 1340,6 Cal., 615,4 Cal., und BERTHELOT und VIEILLE (C. r. 102, 1284; A. ch. VI, 10, 457) 3777,1 cal., 1359,8 Cal., 1359,8 Cal., 596,2 Cal., und zwar untersuchten Letztere ein bei 65° getrocknetes Präparat.

Dass beim Auflösen des Milchzuckers in Wasser eine geringe Temperaturabnahme stattfinde, erwähnte schon 1744 MACHY in seinem „Receuil des dissertations"; die Grösse der Lösungswärme bestimmte jedoch erst BERTHELOT, und zwar für 1 g-Mol. zu — 3,66 Cal. — Die Gefrierpunkts-Erniedrigung beim Lösen von 1 g Milchzucker in 100 g Wasser beträgt nach RAOULT (C. r. 94, 1517) 0,05°.

### 3. Verhalten beim Erhitzen und bei der trockenen Destillation.

Erhitzt man Milchzucker über 130°, so beginnt er sich gelblich zu färben und geht bei 170 bis 180° in Laktocaramel $C_6H_{10}O_5$ (?) über, eine dunkelbraune, glänzende, spröde Masse, die sich leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol löst, bei längerem Erhitzen auf 175° aber auch in Wasser unlöslich wird (LIEBEN, Centr. 56, 548). Die durch mässige Caramelisation erhaltenen Producte stehen dem Milchzucker noch nahe, und geben wie dieser bei der Oxydation Schleimsäure; bei den durch weitergehende Caramelisation entstehenden ist dies aber nicht mehr der Fall (GÉLIS, A. ch. III, 52, 355). Das Laktocaramel bildet eine Kupferverbindung, angeblich $(C_6H_9O_5)_2.Cu$, und beim Fällen mit ammoniakalischem Bleiessig auch eine Bleiverbindung; mit Resorcin oder Pyrogallussäure, und viel Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, lässt es rothe Flocken fallen, die sich in Alkohol dunkelroth, in Alkalien rothgelb lösen, und beim Erwärmen rothbraun bis dunkelbraun werden (IHL, Chz. 9, 485).

Der Milchzucker schmilzt nach LIEBEN (a. a. O.) bei 203,5°; bei der trockenen Destillation liefert er dieselben Producte wie der Traubenzucker und der Rohrzucker.

### 4. Verhalten gegen Reagentien.

Wasserstoff und Wasser. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker entstehen Mannit, Dulcit, Milchsäure, Alkohol, Isopropylalkohol, und Hexylalkohol (BOUCHARDAT, A. ch. IV, 27, 75). Beim Erhitzen von Milchzucker mit Wasser tritt bereits bei 110° theilweise, und bei 130° tiefer gehende Zersetzung ein (HOPPE-SEYLER, B. 4, 16); bei 170° entstehen Ameisensäure, Kohlensäure, und Ulminsäure, und bei 180° auch etwas Brenzcatechin (MUNK, H. 1, 357).

Halogene. Durch gemässigte Einwirkung von Brom wird der Milchzucker zu Laktobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ oxydirt (FISCHER und MEYER, B. 22, 361). Um diese darzustellen lässt man 1 Thl. Milchzucker mit 7 Thln. Wasser und 1 Thl. Brom, bei gewöhnlicher Temperatur und unter häufigem Umschütteln, einen bis zwei Tage stehen, vertreibt dann das Brom durch einen Luftstrom, neutralisirt die Bromwasserstoffsäure mit Bleicarbonat und Silberoxyd, entsilbert mit Schwefelwasserstoff, concentrirt das Filtrat zum Syrup, und verreibt diesen mit viel kaltem Eisessig, wobei die rohe Laktobionsäure zurückbleibt (Ausbeute etwa 33 Proc.); man löst diese in heissem Wasser, setzt eine heisse concentrirte Lösung chemisch reinen Bleiessigs oder basischen Bleinitrates zu, suspendirt das ausfallende basische Bleisalz, das man heiss abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen hat, in kaltem Wasser, zerlegt mit Schwefelwasserstoff, concentrirt das Filtrat im Vacuum, zieht aus dem Syrup mittelst Alkohol und Aether die Reste der Essigsäure aus, löst ihn in wenig Wasser, und fällt mit absolutem Alkohol und Aether. Die so gereinigte Laktobionsäure ist ein farbloser, sehr saurer Syrup, löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol und kaltem Eisessig, gar nicht in Aether, und wirkt nicht reducirend. Die Salze $(C_{12}H_{21}O_{12})_2.Ca$ und $(C_{12}H_{21}O_{12}).Ba$ sind feste, weisse Massen, und lösen sich leicht in Wasser, schwierig in Alkohol; das basische Bleisalz ist aber auch in Wasser unlöslich. Verdünnte Säuren, nicht aber Emulsin (FISCHER, B. 27, 3479), spalten die Laktobionsäure in d-Glykose und d-Glykonsäure:

$$C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_7.$$

Isomer mit der Laktobionsäure scheint die Galaktosido-Glykonsäure von FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2484) zu sein (s. diese).

Durch Behandlung von Milchzucker mit grösseren Mengen Brom, oder bei höherer Temperatur (100°), erhält man haupt-

sächlich d-Galaktonsäure, deren Lakton $C_6H_{10}O_6$ HLASIWETZ und BARTH (A. 122, 196) bei dieser Reaction zuerst beobachteten.

Erwärmt man Milchzucker mit Jod und Kaliumcarbonat, so entsteht, neben anderen Producten, etwas Jodoform (MILLON, C. r. 21, 828).

Oxydationsmittel. Sauerstoff und auch Ozon wirken in der Kälte nicht auf Milchzucker ein (GORUP-BESANEZ, A. 110. 86 und 103), oxydiren ihn aber in Gegenwart von heissem Platinmohr (REISET und MILLON, A. ch. III, 8, 285). Die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert Kohlensäure, Oxalsäure. Rechtsweinsäure, Traubensäure, Zuckersäure und Schleimsäure (LIEBIG, A. 113, 1); die beste Ausbeute an letzterer (etwa 40 Proc.) erhält man nach KENT und TOLLENS (Z. 35, 38), wenn man 100 g grob gepulverten Milchzucker mit 1200 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 am Wasserbade zu 150 bis 200 ccm eindampft, nach dem Erkalten 200 ccm Wasser zusetzt, die ausgefallenen Krystalle am nächsten Tage abfiltrirt, und sie mit 500 ccm Wasser auswäscht. Uebermangansaures Kalium oxydirt den Milchzucker bei gemässigter Einwirkung zu Oxalsäure und mehreren anderen, nicht näher untersuchten syrupösen Säuren, bei heftiger Einwirkung jedoch nur zu Kohlensäure und Wasser (LAUBENHEIMER, A. 164, 283); Chromsäure liefert, neben anderen Producten, auch Aldehyd (GUCKELBERGER, A. 64, 98), Kaliumbichromat in verdünnter kalter schwefelsaurer Lösung viel (bis 10 Proc.?) Furfurol (CROSS und BEVAN, B. 26, 30 und 2522), Kupferoxydhydrat, besonders in alkalischer Lösung, Kohlensäure, Ameisensäure, und eine erhebliche Menge Glykolsäure (HABERMANN und HÖNIG, M. 5, 208). Beim Kochen von Milchzucker mit Kupfervitriol und Natron erhält man, neben Oxalsäure, Pektolaktinsäure, oder, bei Kupferüberschuss, Galaktinsäure (BOEDEKER und STRUCKMANN, A. 100, 264). Die Pektolaktinsäure, $C_8H_8O_6 + 2^1/_2 H_2O$, enthält $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser, von denen $1^1/_2$ bei 100° abgegeben werden, bildet einen gelben, zerfliesslichen, in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether jedoch unlöslichen Firniss, ist durch Bleiessig fällbar, reducirt bei längerem Kochen in concentrirter Lösung die FEHLING'sche Flüssigkeit sowie ammoniakalische Silberlösung, und giebt amorphe, in Alkohol unlösliche Salze, z. B. $C_8H_6BaO_6 + 4^1/_2 H_2O$, $C_8H_6O_6 . 2 Fe_2O_3 . (FeO)_2 + 7 H_2O$, u. s. f. Die Galaktinsäure, $C_{14}H_{10}O_9$, ist ein klarer, gelber, nicht flüchtiger, stark saurer Syrup, löst sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether, wird aus neutralen Lösungen schon durch Bleizucker

gefällt und reducirt die FEHLING'sche Lösung nicht; sie ist vierbasisch (?) und bildet zwei Reihen amorpher, hygroskopischer, in Alkohol unlöslicher Salze; z. B.:

$C_{14}H_6Ca_2O_9 + 3\,H_2O$, $C_{14}H_6Pb_2O_9 + 3\,H_2O$, $C_{14}H_6Hg_2O_9 + 3\,H_2O$,

u. s. f. Natur und Formeln der Salze, sowie auch die der beiden Säuren erscheinen unsicher, und weiterer Erforschung bedürftig.

FEHLING'sche Lösung wird von Milchzucker schon in der Kälte, und sehr leicht beim Erwärmen, kräftig reducirt, und STAS hat sogar, nach einer Mittheilung von NIHOUL (Chz. 17, 500), eine quantitative Methode der Kupferbestimmung auf diese Reaction gegründet; das Stattfinden derselben beweist, wie schon DUBRUNFAUT hervorhob, dass im Milchzucker die beiden Monosen in anderer Weise verbunden sein müssen, wie in der Saccharose oder Trehalose, welche kein Reductionsvermögen besitzen. Die Einwirkung der FEHLING'schen Lösung auf den Milchzucker ist jedoch keine so einfache wie z. B. die auf den Traubenzucker: Versetzt man nämlich Milchzuckerlösung, die mit einem Ueberschusse FEHLING'scher Lösung bis zur völligen Oxydation behandelt wurde, nach dem Abfiltriren des Kupferoxydules mit so viel Salzsäure, dass sie eben schwach sauer reagirt, so ist sie neuerdings im Stande, FEHLING'sche Lösung zu reduciren, und zwar etwa halb so viel wie vorher (HERZFELD, Z. 33, 55; A. 220, 200). Die Ursache dieser Erscheinung, die sich nicht zeigt, wenn man reine alkalische Kupferlösung ohne Seignettesalz anwendet, ist bisher nicht genügend aufgeklärt.

Silber- und Quecksilbersalze reducirt der Milchzucker ebenfalls, und liefert mit ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte, noch leichter aber beim Erwärmen, einen glänzenden Silberspiegel (LIEBIG, A. 98, 132; TOLLENS, Z. 32, 709). Nach STAS ist alkalische Milchzuckerlösung zur Reindarstellung des Silbers ausserordentlich geeignet.

Chlorsilber, mit alkalischer Milchzuckerlösung behandelt, ergiebt nach CAREY-LEA (B. 20, R. 499) etwas Silberchlorür, auch Photochlorid genannt (?).

Alkalien. Trockener Milchzucker (1 Mol.) lässt sich mit trockenem Natrium (2 Mol.) innig verreiben, ohne dass Entzündung eintritt; an feuchter Luft, oder beim Berühren mit einem feuchten Glasstabe, erfolgt diese aber sofort, unter Flammenbildung und Abscheidung vieler Kohle. Schliesst man 1 Thl. Milchzucker und 0,2 Thle. Natrium in ein Stanniolhütchen ein, so verbrennt dieses

beim Anzünden nach Art einer Pharaoschlange (ROSENFELD, B. 23, 3147).

Beim Stehen von Milchzuckerlösungen mit verdünnten Alkalien, oder mit Ammoniak (URECH, B. 15, 2132), tritt alsbald Bräunung und Zersetzung ein; besonders intensiv verläuft diese, nach DUCLAUX (Centr. 94, 169) im Sonnenlichte, und liefert als Hauptproduct Milchsäure (bis 50 Proc.), ferner Kohlensäure, viel Essigsäure und etwas Ameisensäure, aber keinen Alkohol. Beim Erwärmen des Milchzuckers mit Alkalien erfolgt die Bräunung und Zersetzung sehr leicht und rasch; erhitzt man mit viel Kalilauge, so entstehen hauptsächlich Kohlensäure und Oxalsäure, nimmt man dagegen Natronlauge, so bildet sich Ameisensäure, Milchsäure, und etwas Brenzcatechin (HOPPE-SEYLER, B. 4, 347); erwärmt man aber 10 g Milchzucker mit 500 g fünfprocentiger Kalilauge drei bis vier Tage auf 38 bis 40°, so findet ebenfalls Umsetzung in Milchsäure statt, und zwar auch bei Luftabschluss (NENCKI und SIEBER, J. pr. II, 24, 503). Bei der Kalischmelze wird neben Kohlensäure und Oxalsäure auch etwas Bernsteinsäure gebildet (HLASIWETZ und BARTH, A. 138, 76).

Kocht man Milchzucker anhaltend mit Kalkhydrat, bis eine abfiltrirte Probe bei weiterem Kochen keinen Niederschlag mehr ausscheidet, so entstehen, neben anderen Zersetzungsproducten, die Kalksalze der Metasaccharinsäure, und der Isosaccharinsäure, früher auch Maltosaccharinsäure genannt, weil sie von DUBRUNFAUT (Mon. 1882, 520) und CUISINIER (S. ind. 19, 244) zuerst beim Kochen der Maltose mit Kalkmilch beobachtet wurde. In weit grösserer Ausbeute, wenn auch langsamer, lässt sich jedoch die Isosaccharinsäure nach KILIANI (B. 16, 2625; 18, 631) darstellen, wenn man eine kalte Lösung von 1 kg Milchzucker in 9 Litern Wasser mit 450 g Kalkhydrat versetzt, sie unter öfterem Umschütteln 5 bis 6 Wochen stehen lässt, die klare braunrothe Lauge abzieht, sie mit Kohlensäure sättigt, das Filtrat aufkocht, und nach abermaligem Filtriren auf 2 Liter concentrirt; es scheiden sich dabei sogleich 150 bis 180 g isosaccharinsauren Kalkes ab, und der Rest krystallisirt beim Erkalten binnen 24 Stunden aus, während der metasaccharinsaure Kalk in der Mutterlauge gelöst bleibt, und erst nach mehrmonatlichem Stehen langsam auskrystallisirt (30 bis 35 g). Galaktose, auf die nämliche Weise wie Milchzucker mit Kalk behandelt, giebt nach CUISINIER keinen isosaccharinsauren Kalk.

Zerlegt man das, mit kaltem Wasser ausgewaschene, und hierauf trocken gepresste Kalksalz mit der genau nöthigen Menge Oxalsäure, so erhält man die freie Isosaccharinsäure $C_6H_{12}O_6$, die nach allen ihren Reactionen als

$$CH_2OH.CHOH.CH_2.C(OH)<^{CH_2OH}_{COOH},$$

d. i. als α-Methoxyl-α-γ-δ-Trioxy-Valeriansäure, zu betrachten ist (KILIANI, B. 18, 631 und 2514). Sie ist äusserst unbeständig, und beim Eindampfen der farblosen, sauren, stark linksdrehenden Lösung zerfällt sie vollständig in Wasser und ihr Lakton $C_6H_{10}O_5$, das Isosaccharin; lässt man den dünnen Syrup völlig erkalten, und rührt ihn um, so erstarrt er sofort unter bedeutender Wärmeentwickelung zu einem Brei weisser Krystalle, die man nur abzusaugen, mit wenig absolutem Alkohol zu waschen, und bei 60 bis 80° zu trocknen braucht; die Mutterlauge giebt bei neuerlichem Eindampfen eine nochmalige reichliche Krystallisation (KILIANI, B. 18, 631).

Das reine Isosaccharin bildet nach DUBRUNFAUT, CUISINIER, und KILIANI schöne, doppeltbrechende Krystalle, die dem monoklinen Systeme angehören und das Axenverhältniss $a:b:c = 0,6961:1:0,7393$, $\beta = 86^0\ 13'$, haben (HAUSHOFER, Kryst. 8, 379); es reagirt neutral, ist sehr leicht löslich in Wasser (auch in kaltem), in Alkohol, Aether und Glycerin, schmilzt nach DUBRUNFAUT bei 95°, nach WEHMER und TOLLENS (A. 243, 314) bei 92°, und ist bei weiterem Erhitzen unzersetzt flüchtig. Das Drehungsvermögen beträgt nach CUISINIER (a. a. O.) für $c = 10$ $\alpha_D = +63°$, nach TOLLENS und WEHMER $\alpha_D = +61,75°$, und nach TOLLENS und SCHNELLE (Z. 42, 746; A. 271, 61) für $c = 10$ $\alpha_D^{20} = +62,97°$; die Rotation verändert sich bei mehrtägigem Stehen nicht, und wird durch verdünnte Mineralsäuren erniedrigt, durch concentrirte Essigsäure aber auf $\alpha_D = +73,5°$ erhöht (CUISINIER, a. a. O.). Bezeichnet man mit $v$ die Verdünnung in Litern für das Gramm-Aequivalentgewicht, mit $\mu$ die molekulare elektrische Leitfähigkeit, mit $100\,m$ die Dissociation in Procenten, mit $100\,k$ die Affinitätsconstante, und mit $\mu\infty$ die elektrische Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, so hat man, für $v = 32, 64, 128: \mu = 2,72, 3,59, 4,46$; $100\,m = 0,76, 1,00, 1,25$; $100\,k = 0,00018, 0,00016, 0,00011$; $\mu\infty = 358$ (WALDEN, B. 24, 2028). — Das Isosaccharin ist nicht gährungsfähig, und wirkt nicht reducirend. Beim Kochen mit Salzsäure wird keine Lävulinsäure abgespalten (TOLLENS und WEHMER, B. 19, 708); die Oxy-

dation mit Silberoxyd ergiebt keine Essigsäure, sondern nur Glykolsäure, die Oxydation mit Kaliumpermanganat nur Oxalsäure, und die mit 3 Thln. concentrirter Salpetersäure Oxalsäure, Glykolsäure, und Dioxypropenyltricarbonsäure $C_6H_8O_8$, die bei 100° in Kohlensäure und Dioxyglutarsäure $C_5H_8O_6$, d. i. COOH .CHOH.CH$_2$.CHOH.COOH, zerfällt, und bei der Reduction gewöhnliche Glutarsäure $C_5H_8O_4$ liefert (KILIANI, B. 18, 631 und 2514). Natriumamalgam wirkt auf eine alkalische Lösung von Isosaccharin nicht ein; die energische Reduction mit Jod und Phosphor führt nach KILIANI (a. a. O.) zur Methylpropylessigsäure, die gemässigte ergiebt, neben einem unlöslichen Körper $(C_6H_8O_2)_x$, hauptsächlich $C_6H_{10}O_2$, d. i. das Lakton der $\gamma$-Oxy-$\alpha$-Methylvaleriansäure $CH_3.CHOH.CH_2.C<^{H}_{CH_3}.COOH$, und $\alpha$-Methylvalerolakton $C_6H_{10}O_2$, aus dem GOTTSTEIN (A. 216, 34) mittelst Jodwasserstoff Methylpropylessigsäure erhielt.

Kocht man wässerige Lösungen des Isosaccharins mit Alkalien, alkalischen Erden, u. s. f., so entstehen die Salze der Isosaccharinsäure. Die Alkali- und Erdalkali-Verbindungen sind sämmtlich krystallisirt und linksdrehend (DUBRUNFAUT, a. a. O.; SOROKIN, J. pr. II, 37, 319); das Kalksalz, lufttrocken nach CUISINIER $(C_6H_{11}O_6)_2.Ca + H_2O$, bei 100° getrocknet $(C_6H_{11}O_6)_2.Ca$, bildet feine weisse Krystalle, und ist in heissem Wasser nur wenig löslich (in 100 Thln.), so dass es sich beim Aufkochen der wässerigen Lösung in weissen glänzenden Nadeln, die die ganze Flüssigkeit erfüllen, ausscheidet (CUISINIER; KILIANI, B. 16, 2625). Das Bleisalz bildet weisse, das Kupfersalz schön blaue Krystalle. Das Anilid $C_{12}H_{17}NO_5$ entsteht beim Kochen von 1 Thl. Isosaccharin mit 3 Thln. Anilin, und wird durch Zusatz von Aether gefällt; es krystallisirt in feinen, langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 165°, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zeigt kein Drehungsvermögen, und wird durch verdünnte Säuren oder Alkalien leicht wieder in seine Componenten gespalten (SOROKIN, a. a. O.). Mit Phenylcyanat bildet das Isosaccharin eine Verbindung $C_6H_{10}O_5(C_6H_5.N.CO)_4$; sie ist ein weisses amorphes Pulver vom Schmelzp. 181°, löst sich ziemlich leicht in Aceton und heissem Anilin, und zerfällt, mit Baryt auf 150° erhitzt, in Kohlensäure, Anilin und Isosaccharin (TESMER, B. 18, 2606).

Säuren; invertirter Milchzucker. Kocht man Milchzucker mit verdünnten Säuren, so wird er invertirt, und zerfällt dabei in d-Glykose und d-Galaktose (DUBRUNFAUT, C. r. 42, 228; PASTEUR,

C. r. 42, 347; TOLLENS und KENT, Z. 35, 40). Ein dritter Körper, den DUBRUNFAUT zu beobachten glaubte, entsteht bestimmt nicht; vermuthlich wurde dieser Forscher durch die Langsamkeit und Schwierigkeit irre geleitet, mit der die vollständige Hydrolyse des Milchzuckers erfolgt. Nach OST z. B. (B. 23, 3006) geht die Inversion am glattesten vor sich, wenn man 1 Thl. Milchzucker mit 4 Thln. zweiprocentiger Schwefelsäure 6 Stunden, oder mit 10 Thln. derselben Säure 4 Stunden, am Wasserbade kochen lässt; URECH fand (B. 18, 3048), dass von drei Lösungen, die in 100 ccm 9,34 g Milchzucker und 11,38 g Salzsäure, 17,2 g Milchzucker und 1,44 g Salzsäure, und 12 g Milchzucker und 32 g Salzsäure enthielten, die erste nach 28 tägigem Stehen bei 10° gar nicht, die zweite nach 3 stündigem Kochen bloss theilweise, und nur die dritte, nach 12 stündigem Stehen bei 23° fast vollständig invertirt war; eine Lösung, die in 100 ccm 17,2 g Milchzucker und 4 g Oxalsäure enthielt, zeigte sich dagegen noch nach 8 stündigem Kochen am Rückflusskühler gänzlich unverändert (URECH, a. a. O.), und nicht stärker als Oxalsäure wirkt auch Citronensäure (STOKES und BODMER, N. 51, 193; JONES, Chz. 13, R. 140). PAVY will jedoch beobachtet haben, dass, nach halb- bis einstündigem Kochen mit Essigsäure oder Citronensäure von 2 bis 5 Proc., zwar keine Inversion, aber eine nicht näher erforschte Umwandlung des Milchzuckers stattfindet, die sich in abweichender Ausscheidung des Osazones (siehe unten), und in einer Erhöhung des Reductionsvermögens äussert, die bis 25 Proc. beträgt, bei längerem Kochen aber nicht mehr weiter zunimmt.

Die Wärmetönung bei der Hydrolyse des Milchzuckers beträgt + 7,8 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305). Die Drehung des invertirten Milchzuckers verändert sich mit der Temperatur, und zwar, nach RINDELL (N. Z. 4, 163), gemäss der Formel $\alpha_D = + 70{,}608^0 - 0{,}152t$; KANONNIKOFF fand $\alpha_D^{20} = + 68{,}32^0$ (Centr. 91 b., 851). Das Reductionsvermögen des invertirten Milchzuckers gegenüber FEHLING'scher Lösung ist nach SOXHLET gleich dem des Invertzuckers, und nicht, wie man früher annahm, gleich dem des Traubenzuckers. Aus der Lösung OST's fällen, bei gewichtsanalytischer Arbeit, und bei 10 Minuten Kochdauer, 50 mg invertirten Milchzuckers 152 bis 153 mg Kupfer (B. 23, 3003). Zur Reduction von 100 ccm der KNAPP'schen bezw. SACHSSE'schen Quecksilberlösung sind 220,0 bezw. 387,0 mg invertirten Milchzuckers in halbprocentiger, und 223,0 bezw. 388,0 mg in einprocentiger Lösung erforderlich, so dass also 1 g des Zuckers

in einprocentiger Lösung 448 ccm der KNAPP'schen, oder 258 ccm der SACHSSE'schen Lösung reducirt.

Beim anhaltenden Kochen von Milchzucker (100 g) mit verdünnter Schwefelsäure (10 g $H_2SO_4$ + 200 g Wasser) oder Salzsäure erhält man neben Ameisensäure auch Lävulinsäure, etwa in derselben Menge wie aus Traubenzucker (RODEWALD und TOLLENS, N. Z. 4, 91). Nach CONRAD und GUTHZEIT (B. 19. 2575 und 2849) entstehen, beim 17stündigen rückfliessenden Kochen am Wasserbade, aus einer Lösung von 100 g Milchzucker nebst etwa 10 g Salzsäuregas zu 250 ccm, 18,5 bis 19,5 g Huminstoffe, 11 bis 12 g Ameisensäure, und 29,0 bis 31,5 g andere Säuren, darunter Lävulinsäure.

### 5. Gährung.

Alkoholische Gährung. Nach älteren Angaben, z. B. von LUDOLD (J. pr. I, 77, 282) und SCHIEL (A. 132, 152), sollte der Milchzucker in Gegenwart von viel Bierhefe allmählich in alkoholische Gährung übergehen, und dabei Alkohol, Kohlensäure, Glycerin, Bernsteinsäure, und etwas Milchsäure liefern. STONE und TOLLENS (Z. 38, 1161) erhielten mittelst Bierhefe und Nährlösung nach 12 Tagen nur 6,5 Proc. Kohlensäure, neben Essigsäure, Buttersäure, und Wasserstoff, und schlossen hieraus, dass die Gährung keine echt alkoholische, sondern eine durch gleichzeitig anwesende Spaltpilze bedingte sei. In der That hatten schon PASTEUR (C. r. 42, 347), BERTHELOT (A. ch. III, 50, 332 und 362), und BOUCHARDAT (A. ch. IV, 27, 75) beobachtet, dass Hefe zwar in Milchzuckerlösung wachsen, sie jedoch nicht vergähren könne, es sei denn nach vorheriger Inversion. Nun soll zwar das Invertin der Bierhefe nach BEYERINCK (Centr. 89, 81) und DASTRE (C. r. 96, 932) im Stande sein, den Milchzucker zu invertiren, — was nach BEYERINCK und nach BERNHEIM (Centr. 89, 261) das diastatische Enzym der Gerste, und nach FISCHER (B. 27, 2895 und 3479) das Emulsin, sowie das Enzym der sogenannten Milchzuckerhefe und die Laktase der Kefirkörner selbst (s. unten) ebenfalls, das Enzym des Labes, das Ptyalin, Pepsin, und Trypsin aber nicht vermögen (RICHMOND, Centr. 93, 101); da jedoch FISCHER (a. a. O.) die Angabe DASTRE's für irrthümlich erklärt, und auch zeigte, dass die Enzyme der Bierhefe den Milchzucker nicht spalten, und da ausserdem das Invertin der Weinhefe jener invertirenden Eigenschaft gänzlich ermangelt (BEYERINCK, Centr. 89b., 461), so könnte allenfalls nur an ein

wechselndes Gährungsvermögen verschiedener Hefensorten, bedingt durch ein wechselndes Inversionsvermögen derselben, zu denken sein. Aber auch gegen diese Vermuthung spricht die Thatsache, dass bei Ausschluss aller fremden Fermente, also unter Anwendung von Reinculturen, keine einzige der echten Alkoholhefen den Milchzucker in Gährung versetzt (HANSEN, Centr. 88, 1209; FISCHER und THIERFELDER, B. 27, 1031); dies gilt auch für einige andere, in dieser Hinsicht untersuchte Saccharomyceten, z. B. S. ruber (DEMME, Centr. 90, 883), S. pyriformis (WARD, Centr. 92b., 236), sowie für einige Schizo-Saccharomyceten, z. B. S. octosporus (BEYERINCK, Chz. 18, R. 205).

Die unter dem Namen „Hefe" beschriebenen Mikroorganismen von DUCLAUX, ADAMETZ, KAYSER, STECKHOFEN, WEIGMANN, WINKLER, QVIST, MARPMANN, u. A., sind in Wirklichkeit keine echten Hefen, sondern Torulaceen (ADAMETZ, Centr. 93b., 111); sie erregen bei 25 bis 30°, einige auch noch bei 50°, kräftige alkoholische Gährung, und erzeugen bedeutende Mengen Alkohol (ADAMETZ, Centr. 89, 260; MARTINAND, C. r. 108, 1067; KAYSER, Centr. 91b., 548). Vermuthlich gehört hierher auch die oben angeführte sog. „Milchzuckerhefe", die nach FISCHER und THIERFELDER (a. a. O.) den Milchzucker leicht und vollständig in Alkohol und Kohlensäure überführt, und der im Käse vorkommende sog. Saccharomyces (oder Lactomyces) inflans, welcher den Milchzucker rasch, und unter heftiger Kohlensäureentwickelung, zu vergähren vermag (BOCHICCHIO, Chz. 18, R. 108). Bald als Saccharomyceten, bald als Torulaceen findet man auch die verschiedenen im Kumys und Kefir enthaltenen, noch wenig erforschten Fermente bezeichnet; meist nimmt man an, dass die Wirkung der letzteren auf einer Symbiose von Spaltpilzen und alkoholische Gährung erregenden Mikroorganismen beruhe, wobei den ersteren nur die Abscheidung eines invertirenden Enzymes obliege, — doch ist diese Ansicht, sowie auch das Vorhandensein und die Beschaffenheit des Enzymes keineswegs unbestritten (BEYERINCK, Centr. 89b., 461, und 93, 619; TZSCHEPPE, Centr. 89b., 457; STECKHOFEN, Z. 44, 493). Nach FISCHER (B. 27, 3479) geben die Kefirkörner selbst an Wasser eine gegen Alkohol ziemlich beständige, den Milchzucker hydrolysirende Kefir-Laktase ab, und ausserdem ein den Rohrzucker invertirendes Enzym; nur das letztere zieht Wasser aus den Zellen der Milchzuckerhefe (aus Kefir) aus, während die lufttrockene und mit Glaspulver zerriebene Hefe auch Laktase in Lösung gehen lässt. Man kann hiernach vermuthen, dass wie

der Rohrzucker, so auch der Milchzucker vor Eintritt der Vergährung invertirt werde. — Der zu den Sprosspilzen gehörige sog. Saccharomyces apiculatus, und die verschiedenen Mycoderma-Arten, vergähren den Milchzucker nicht (HANSEN a. a. O.).

Von den Schimmelpilzen erregt die sog. Ananashefe alkoholische Gährung, jedoch langsam und unvollständig (KAYSER, Centr. 92, 483). Mucor mucedo und racemosus wachsen zwar in Milchzuckerlösungen, vergähren sie aber nur nach vorheriger Inversion (FITZ, B. 9, 1352), und das Nämliche gilt von einigen Arten Monilia, z. B. Monilia albicans (LINOSSIER und ROUX, C. r. 110, 868). Dagegen scheinen Penicillium glaucum und Aspergillus niger, sobald ihr Mycel entwickelt ist, ein invertirendes Enzym auszuscheiden, da sie von diesem Zeitpunkte an den Milchzucker vergähren; hierbei entsteht aber kein Alkohol, sondern hauptsächlich Oxalsäure (DUCLAUX, Centr. 89b., 45).

Gewisse Spaltpilze, die bereits FITZ (B. 11, 45), VIETH (Centr. 87, 248), LORIN (F. 18, 107), u. A. beobachteten, erzeugen gleichfalls aus Milchzucker Alkohol, jedoch zumeist nur in Mengen von wenigen Procenten, und als Nebenproduct (s. unten).

Die Wärmetönung bei der Gährung des Milchzuckers untersuchte RECHENBERG (J. pr. II, 22, 1), doch können die von ihm angegebenen Zahlen keinen Anspruch auf Genauigkeit machen.

Milchsäure- und Buttersäuregährung. Sämmtliche Mikroorganismen, die den Trauben- und Rohrzucker in Milchsäuregährung versetzen, vergähren auch den Milchzucker, jedoch nicht in sterilisirter Lösung, sondern nur in Anwesenheit von Nährlösung, und womöglich von basischen Substanzen; die Gegenwart der letzteren ist erforderlich, da die meisten Milchsäurefermente ausserordentlich empfindlich gegen freie Säuren sind. HUEPPE's Bacillus acidi lactici z. B. kann den Milchzucker nicht mehr vergähren, sobald 0,01 bis 0,02 Proc. freier Salzsäure, 0,20 bis 0,25 Proc. Phosphorsäure, oder 0,04 Proc. Milchsäure vorhanden sind (HIRSCHFELD, Centr. 90b., 627; TIMPE, Chz. **17**, 757); in der Milch vermag er daher nicht mehr als 0,5 bis 0,6 Proc. Milchsäure zu bilden, d. h. soviel, als die basischen Phosphate und das lösliche Caseïn der Milch zu neutralisiren im Stande sind, und Zusätze von Pepsin und Pankreatin, die Caseïn-lösend wirken, befördern deshalb den Fortgang der Gährung (HIRSCHFELD, a. a. O.; COHN, H. 14, 75). Was die Temperatur anbelangt, so verhalten sich die verschiedenen Gährungserreger nicht alle

in gleicher Weise; HUEPPE's Bacillus gedeiht zwischen 10 und 45,5°, nach RICHET (C. r. 88, 750) aber auch noch bei 52° vortrefflich, REICHARDT (A. ph. III, 5, 210) fand bei der gewöhnlichen (unreinen) Milchsäuregährung ein Optimum von 30°, und DELACROIX (J. ph. V, 23, 287) erzielte mittelst des von PASTEUR gezüchteten Fermentes bei 50 bis 52° fast vollständige Vergährung, falls genügend Calciumcarbonat zugesetzt, öfters umgerührt, und von Zeit zu Zeit keimfreie Luft eingeleitet wurde. Bei niedrigerer Temperatur erfolgt die Gährung jedenfalls langsamer und auch weniger vollständig, MAYER (Centr. 91 b., 352) erhielt z. B. aus 100 Thln. Milchzucker nur 81,8 Thle. Milchsäure, nebst 3,7 Thln. Kohlensäure und anderen Säuren; es scheint, dass der Milchzucker zunächst stets invertirt wird, doch ist es nicht sicher, dass dies in allen Fällen durch ein besonderes Enzym geschieht (HUEPPE, Centr. 84, 315). Auf den Verlauf der Milchsäuregährung hat nach KAYSER (Centr. 95, 92) die Gegenwart stickstoffhaltiger Nährstoffe, namentlich des Peptons, grossen Einfluss; einige Fermente sind im Vacuum weit wirksamer als bei Luftzutritt, und vergähren daher auch innerhalb der Lösung, oder am Boden des Gefässes, mehr Milchzucker als an der Oberfläche.

Alkohol entsteht bei der eigentlichen Milchsäuregährung nicht (MAYER, a. a. O.), doch kommen in der Mundhöhle und im Darmcanale, in den Fäces, und auch in der Milch, gewisse, noch wenig bekannte Bacillen und Bacterien vor, die aus Milchzucker gleichzeitig Milchsäure und Alkohol erzeugen (VIGNAL, C. r. 105, 311; BIENSTOCK, B. 17, R. 383; GROTENFELD, Centr. 89, 595); möglicherweise zählt zu diesen auch der Bacillus caucasicus des Kefir (BEYERINCK, Centr. 89 b., 461; 92, 446). Dass hingegen der Micrococcus acidi paralactici Alkohol ergeben soll, ist irrthümlich, ebenso wie die Angabe, dass er zuweilen den Milchzucker gar nicht vergähre; vermuthlich erklärt sich diese Behauptung aus der Beobachtung NENCKI's (Centr. 90, 885), dass dieser Mikrococcus, längere Zeit auf festen Nährböden cultivirt, allmählich die Fähigkeit Gährung zu erregen fast vollkommen verliert.

Bacterium coli vergährt sterilisirte Milchzuckerlösung nicht, liefert aber bei Zusatz von Nährlösung, gleichgültig ob Luft zutritt oder nicht, viel Milchsäure, und kleine Mengen Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure (BAGINSKY, H. 12, 434; 13, 352); auch der Cholerabacillus erzeugt in schwach alkalischen Lösungen von Milchzucker so viel Paramilchsäure, dass diese binnen Kurzem seine Lebensthätigkeit vernichtet

(FERRAN, C. r. 115, 361); ihre Gesammtmenge bleibt aber weit hinter jener zurück, die z. B. Lösungen von Traubenzucker liefern, auch sind viel Nebenproducte vorhanden, darunter Essigsäure, Buttersäure und Isovaleriansäure (GOSIO, Centr. 95, 278).

Dass das Enzym des Labes, das Chymosin, unter Umständen Milchzucker in Milchsäure überführen soll, wie dies SOXHLET annahm (J. pr. II, 6, 29), ist nach HEINTZ (J. pr. II, 6, 374), HAMMARSTEN, und anderen Forschern, nicht zutreffend.

Buttersäure wird theils aus den milchsauren Salzen, theils auch direct aus Milchzucker, durch eine grosse Anzahl aërober und anaërober Mikroorganismen gebildet (FITZ, B. 11, 45; 15, 879; 16, 844; BAGINSKY, a. a. O.; KEDROWSKI, Chz. 16, R. 146; BAIER, Centr. 95, 697; PRAZMOVSKI; LIBORIUS). Nur wenige derselben sind näher untersucht; WEIGMANN z. B. beschrieb zwei in der Butter vorkommende Bacterien, die viel Buttersäure, etwas Alkohol und Butylalkohol, wenig höhere Alkohole, und eine grosse Menge (bis 2 Vol. der Lösung) eines aus 98 Proc. Kohlensäure und 2 Proc. Wasserstoff bestehenden Gases ergaben (Centr. 90b., 759); ebenso lieferte ein Bacillus, den BOTKIN (Centr. 92, 484) aus Milch isolirte, durch directe Vergährung des Milchzuckers viel Normal-Buttersäure und Normal-Butylalkohol, etwas Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, und Bernsteinsäure, sowie ein, gleiche Theile Wasserstoff und Kohlensäure enthaltendes Gasgemisch.

Schleimige Gährung. Nach SCHMIDT-MÜHLHEIM (L. V. 28, 91) versetzt ein in der Milch vorkommender Mikrococcus den Milchzucker in schleimige Gährung, wobei weder Kohlensäure noch Mannit, sondern nur ein zäher, schlüpfriger Gummi abgeschieden wird; das Temperatur-Optimum liegt bei 30 bis 40°, die Tödtungstemperatur bei 65°; schon sehr kleine Mengen Borsäure und Phenol bringen die Entwickelung dieses Pilzes völlig zum Stillstande. Einen anderen Gährungserreger, dessen Optimum bei 45 bis 50° liegt, beobachtete LEICHMANN (L. V. 43, 375); er erzeugt viel Gummi, etwas Milchsäure, und eine kleine Menge Alkohol. Ferner entdeckte auch KRAMER (M. 10, 467) einen eigenthümlichen Coccus, der Milchzucker in neutraler, mit Nährstoffen versetzter Lösung in schleimige Gährung überführt; KRAMER's Bacillus viscosus vini, und Bacillus viscosus sacchari sind aber hierzu nicht im Stande. Leuconostoc mesenterioïdes ergiebt zwar etwas Milchsäure, bildet aber keine Dextranhülle, und wirkt nicht invertirend (LIESENBERG und ZOPF, N. Z. 29, 360);

auch der aërobe Bacillus lactis viscosus von ADAMETZ (L. V. 20, 185; Centr. 90, 431) erregt keine wirkliche Schleimgährung, obwohl er die Lösungen zäh und fadenziehend macht; andere, verwandte Formen scheinen aber wieder fähig zu sein, ächte schleimige Gährung hervorzurufen (WEIGMANN, Centr. 90, 431).

Oxydationsgährung. Der Entstehung von Oxalsäure unter dem Einflusse einiger Schimmelpilze ist bereits weiter oben gedacht worden. Bacterium xylinum und Bacterium aceti vergähren den Milchzucker nicht (BROWN, S. 51, 638), obwohl sie in seiner Lösung zu wachsen vermögen; ob Essigsäure durch einige andere, nur ungenügend untersuchte Bacillen erzeugt wird (BÉCHAMP, C. r. 63, 451), scheint fraglich. Bestimmt unrichtig ist aber die Angabe, das Saccharomyces Hansenii aus Milchzucker Essigsäure bilde, derselbe sondert vielmehr, ebenso wie Sclerotinia sclerotiorum, Oxalsäure ab (ZOPF, Bot. 7, 94).

Andere Spaltpilzgährungen. Von der grossen Anzahl Gährungserscheinungen, die zahlreiche andere, meist nur wenig bekannte Mikroorganismen veranlassen, können hier nur einige wenige erwähnt werden. Bacillus stoloniferus, B. incanus, B. inunctus, und B. flavescens, die im Sumpfwasser vorkommen, geben Alkohol und Säuren (POHL, Chz. 16, R. 92); Bacillus aethaceticus sowie der Pneumonie-Coccus Alkohol, Essigsäure, Bernsteinsäure und etwas Ameisensäure (FRANKLAND und FOX, N. 60, 187; 63, 136); ein Bacillus aus saurer Milch viel Bernsteinsäure (BLUMENTHAL, Centr. 94b., 613); Bacillus orthobutylicus normalen Butylalkohol, normale Buttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, und Wasserstoff (GRIMBERT, Chz. 17, R. 169); Bacillus suaveolens Alkohol, Aldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und deren Aether (SCLAVO und GOSIO, Centr. 91b., 253); der Bacillus des malignen Oedems Ameisensäure, Buttersäure, und Milchsäure (KERRY und FRÄNKEL, M. 12, 350); die von TEIXEIRA-MENDÈS beobachteten sechs Bacterien Alkohol, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und viel Bernsteinsäure (Bl. Ass. 3, 50; Z. 35, 396); u. s. f., u. s. f. Nicht vergohren wird der Milchzucker vom Bacillus amylocymicus (PERDRIX, Centr. 91 b., 252), und vom Bacillus der Schweineseuche (RACCUGLIA, Centr. 90b., 564; SMITH, Centr. 90b., 759).

Sumpfgas entwickelt der, in den Milchfäces der Säuglinge vorkommende Bacillus lactis aërogenes, neben etwas Milchsäure, wenig Aceton, und viel Essigsäure, die aber vielleicht erst secundär in Methan, Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt

(BAGINSKY, H. 12, 434; 13, 352). Bedeutende Gasmengen, die zu 65 bis 70 Proc. aus Kohlensäure, und zu 30 bis 35 Proc. aus Wasserstoff bestehen, erzeugen auch die Mikrozymen der Kreide von Sens (BÉCHAMP, Bl. III. 3, 770), sowie der Bacillus corticalis aus der Fichtenrinde (HAENLEIN, D. 275, 209).

Von den Leuchtbacterien vergährt den Milchzucker selbst keine einzige, und den invertirten Milchzucker nur Bacillus phosphorescens (BEYERINCK, Centr. 89, 81; 91 b., 255).

### 6. Verbindungen des Milchzuckers.

#### a) Verbindungen mit Säuren, Alkoholen u. s. f.

Trinitro-Laktose. Trägt man 1 Thl. gepulverten trockenen Milchzucker in 5 Thle. eiskalte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 ein, und setzt 2 Vol. eiskalte concentrirte Schwefelsäure zu, so scheidet sich allmählich eine weisse, wachsartige Masse aus, die ein Gemenge mehrerer Nitroverbindungen ist. Wäscht man sie, nach mehrmaligem stundenlangen Durchkneten mit dem Säuregemische, völlig mit Wasser aus, trocknet das weisse Pulver, und extrahirt es mit starkem Alkohol, bis dieser ungetrübt abläuft, so bleibt im Rückstande wesentlich Pentanitrat, während das Trinitrat in die alkoholische Lösung übergeht. Beim Verdunsten derselben erhält man es als weisse gummöse Masse der Formel $C_{12}H_{19}(NO_2)_3O_{11}$; es hat bei 0° das spec. Gew. 1,479, schmilzt bei 37°, und explodirt bei 110° mit starkem Knall (SOKOLOFF, Centr. 82, 170; GÉ, B. 15, 2238 und N. Z. 9, 189).

Tetranitro-Laktose, $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$, scheint bei weiterem Behandeln des Trinitrates mit Salpeterschwefelsäure zu entstehen, und ist ein amorphes, lichtgelbes, in Alkohol und Aether leicht lösliches Pulver, das bei 80° schmilzt, und explosive Eigenschaften zeigt (GÉ, a. a. O.).

Pentanitro-Laktose bildet sich, wie oben erwähnt, gleichzeitig mit dem Trinitrate, und scheidet sich nach VOHL (A. 70, 360) auch ab, wenn man Milchzucker in eiskalte Salpeterschwefelsäure einträgt, und dann Wasser zusetzt. Das wiederholt aus starkem Alkohol umkrystallisirte Pentanitrat, $C_{12}H_{17}(NO_2)_5O_{11}$, bildet farblose durchscheinende Tafeln oder glänzende Blättchen, vom spec. Gew. 1,684 bei 0°, ist unlöslich in Wasser, löslich in 63,35 Thln. Alkohol bei 16° C. und in 6,938 Thln. bei 78° C., schmilzt bei 139 bis 140°, verpufft bei 155 bis 156°, und explodirt

bei Schlag oder Stoss mit grosser Heftigkeit (SOKOLOFF, a. a. O.; GÉ, a. a. O.).

Borsäure-Verbindung: Nach DUBRUNFAUT soll sich Milchzucker mit Borsäure vereinigen; nach LAMBERT (C. r. 108, 1016) und JEHN (A. ph. 25, 250 und 26, 495) ist dieses jedoch nicht der Fall.

Monacetyl- und Diacetyl-Laktose, $C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$, und $C_{12}H_{20}(C_2H_3O)_2O_{11}$, entstehen nach DEMOLE (C. r. 89, 481) bei der unvollständigen Verseifung des Milchzucker-Octacetates (siehe unten).

Tetracetyl-Laktose, $C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$, beobachteten SCHÜTZENBERGER und NAUDIN (Bl. I, 12, 208) beim Kochen von Milchzucker (5 g) mit Essigsäureanhydrid, als zerfliessliche, körnige, in Wasser leicht lösliche Masse, die Rechtsdrehung zeigt (bei $c = 7{,}46$ in Wasser, $\alpha_D = +50{,}1^0$).

Hexacetyl-Laktose. Das, unter diesem Namen von HERZFELD (N. Z. 3, 156) beschriebene Product, war vermuthlich nur ein nicht ganz reines Octacetat.

Octacetyl-Laktose, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, erhielten SCHÜTZENBERGER und NAUDIN (a. a. O.) durch Kochen von Milchzucker mit einem grossen Ueberschusse von Essigsäureanhydrid, und nachherigem Fällen mit Wasser; das nach ihrer Vorschrift gewonnene Product ist jedoch nach SCHMOEGER (B. 25, 1452) nicht einheitlich, sondern erhält niedrigere Acetate, acetylirte Zersetzungsproducte, und das wirkliche Octacetat. Nach HERZFELD (B. 13, 265), der letzteres zuerst rein darstellte, und nach SCHMOEGER (a. a. O.), erhitzt man 5 g Milchzucker mit 20 g Essigsäureanhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetate nur bis zum beginnenden Sieden, giesst die Flüssigkeit nach Vollendung der Reaction in viel Wasser ein, überschichtet die ausgeschiedene harzige Masse mit Alkohol, wobei sie krystallinisch wird, und krystallisirt sie wiederholt aus heissem Alkohol um. Das reine Octacetat bildet rechtwinklige Tafeln, Gruppen rein weisser Täfelchen, oder auch schöner Nadeln, ist in Wasser und Aether unlöslich, in kaltem Alkohol sehr wenig löslich, in heissem Alkohol, in Benzol, Eisessig, und in Gemischen von Alkohol mit Essigäther oder mit Chloroform leicht löslich, in Chloroform sehr leicht löslich, und schmilzt, aus heissem Alkohol krystallisirt, bei 86°; aus kalter Chloroform-Alkohol-Mischung krystallisirt, schmilzt es aber erst bei 95 bis 100°. In alkoholischer Lösung fand SCHÜTZENBERGER, für sein unreines Präparat, bei $c = 2{,}18$ bezw. $9{,}68$, die Rotation $\alpha_D = +32^0$ bezw. $+31^0$; die

10procentige Lösung der reinen, von niedrigeren Acetaten freien Substanz in Chloroform zeigt aber, nach SCHMOEGER, Linksdrehung, $\alpha_D = -3{,}5^0$, die sich sofort als constant erweist.

Das Octacetat wirkt nach HERZFELD reducirend, und verbindet sich, wie es scheint, mit Hydroxylamin sowie mit Phenylhydrazin (SCHMOEGER). Es ist nicht unzersetzt verseifbar (HERZFELD, A. 220, 200; Ö. 11, 630), und eine Angabe DEMOLE's (B. 12, 1936), der durch Acetyliren eines Gemisches gleicher Theile Glykose und Galaktose das Octacetat des Milchzuckers erhalten, und letzteren durch Verseifung rein dargestellt zu haben glaubte, beruht daher auf Irrthum; das durch Inversion von Milchzucker gewonnene Gemisch der beiden Monosen enthielt nämlich vermuthlich noch einen Rest der so schwierig hydrolysirbaren Laktose (BERTHELOT, Bl. II, 34, 82).

Benzoate des Milchzuckers sind nur mangelhaft untersucht. Ein Pentabenzoat, und ein krystallisirtes Hexabenzoat vom Schmelzp. 130 bis 136° beobachtete SKRAUP (M. 10, 398), ein in Stäbchen vom Schmelzp. 200° krystallisirendes Heptabenzoat PANORMOFF (Centr. 91 b., 853), und ein amorphes, bei 188° schmelzendes Octobenzoat PANORMOFF (a. a. O.) und KUENY (H. 14, 330).

Weinsäure-Verbindungen des Milchzuckers stellte BERTHELOT dar (A. ch. III, 54, 82), gewann sie jedoch nicht in reiner Form.

Methyl- und Aethyl-Laktosid scheinen nach FISCHER (N. Z. 31, 67) zwar zu entstehen, werden aber durch Salzsäure so leicht zersetzt, dass ihre Isolirung bisher nicht gelang.

Milchzucker-Aethylmercaptal bildet sich nach FISCHER (B. 27, 678) ebenfalls, lässt sich aber nicht rein darstellen, da es in Berührung mit Salzsäure in die Mercaptale der d-Glykose und d-Galaktose zerfällt.

Cyanhydrin. Lässt man Milchzuckerlösung mit Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak einen Tag stehen, so bildet sich das Nitril der Laktosecarbonsäure, und weiterhin diese selbst. Man fällt sie mit Bleiessig, zerlegt den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag des basischen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, concentrirt das Filtrat im Vacuum bei 40 bis 50°, löst in wenig Wasser, und fällt mit Alkohol und Aether. Die so gewonnene Säure $C_{13}H_{24}O_{13}$, oder $C_{12}H_{23}O_{11}.COOH$, ist ein farbloser Syrup, und trocknet über Schwefelsäure zu einer farblosen, glasigen, zerreiblichen Masse ein; sie löst sich leicht in Wasser, wenig in

Alkohol, nicht in Aether, wirkt nicht reducirend, liefert amorphe, in Wasser leicht lösliche Alkali- und Erdalkali-Salze, und zerfällt bei der Hydrolyse glatt in Galaktose und α-Glykoheptonsäure $C_7H_{14}O_8$; β-Glykoheptonsäure ist nicht nachweisbar, so dass das Nitril bezw. die Carbonsäure nur in einer Modification zu entstehen scheint.

Dampft man eine Lösung der Laktosecarbonsäure zum Syrup ein, so geht sie theilweise in das Lakton $C_{13}H_{22}O_{12}$ über, dessen Reduction zu einem Zucker $C_{28}H_{24}O_{12}$ führt, der jedenfalls aus Galaktose und α-Glykoheptose besteht (FISCHER, B. 23, 937 und Z. 40, 738; REINBRECHT, A. 272, 197 und N. Z. 29, 274).

### b) Verbindungen mit Basen; Doppelsalze.

Amido-Laktose. Löst man Milchzucker in methylalkoholischem Ammoniak, und lässt die Flüssigkeit einige Wochen stehen, so scheidet sich Amido-Laktose, wie es scheint $C_{12}H_{23}NO_{11}$, in krystallisirtem Zustande ab; schon beim Stehen in wässeriger Lösung, und noch leichter beim Erwärmen mit sehr verdünnten Säuren zersetzt sich diese Verbindung unter Abspaltung von Ammoniak (FRANCHIMONT und LOBRY DE BRUYN, Centr. 94, 374). — Von trockenem Milchzucker wird Ammoniak bis zu 12,4 Proc. absorbirt, der grösste Theil desselben entweicht aber schon wieder bei kurzem Liegen an der Luft.

Anilido-Laktose. In einer Lösung von Anilin in Alkohol von 96 Proc. löst sich der Milchzucker bei längerem Kochen auf, und durch Fällen mit Aether, und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von 96 Proc. erhält man das Anilid $C_{18}H_{27}NO_{10}$; es bildet weisse Nadeln, ist in heissem Alkohol von 96 Proc. wenig, in solchem von 90 Proc. leichter, und in kaltem Wasser ziemlich löslich, in Aether unlöslich, zeigt für $p = 5{,}2286$ und $d_4^{20} = 1{,}0173$ die Drehung $\alpha_D = -14{,}19^{\circ}$, reducirt FEHLING'sche Lösung, und vermag sich direct mit Brom zu verbinden (SACHSSE, B. 4, 384; SOROKIN, J. pr. II, 37, 304). — Eine andere von SACHSSE beschriebene Verbindung, $C_{30}H_{49}NO_{21}$, ist nach SOROKIN ein Gemenge von Milchzucker und Milchzucker-Anilid.

Laktose-Phenylhydrazon. Dieses Hydrazon, $C_{18}H_{28}O_{10}N_2$, erhält man nach FISCHER und TAFEL (B. 20, 2566), indem man zu einer erkalteten Lösung von 1 Thl. Milchzucker in 1 Thl. Wasser $^1/_2$ Thl. Phenylhydrazin fügt, 2 Vol. absoluten Alkohol zusetzt, und hierauf mit viel Aether fällt. Nach mehrmaligem

Lösen in Alkohol, Fällen mit Aether, und Trocknen über Schwefelsäure, verbleibt ein gelblicher, linksdrehender, in Wasser und Alkohol löslicher, in Aether unlöslicher Syrup, den starke Salzsäure schon in der Kälte wieder in seine Componenten zerlegt.

Laktose-Phenylosazon. Das Osazon des Milchzuckers stellte FISCHER (B. 17, 579; 20, 821) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Laktose, oder durch 1½stündiges Kochen von 1 Thl. Milchzucker, 1½ Thln. salzsaurem Phenylhydrazin, 2 Thln. Natriumacetat, und 30 Thln. Wasser dar; die rothgelbe Lösung scheidet erst nach dem Erkalten gelbe Nadeln der Formel $C_{24}H_{22}N_4O_9$ ab. Die gereinigte Substanz krystallisirt in mikroskopischen kugeligen Aggregaten feiner, kurzer, rein gelber Prismen vom Schmelzp. 200°, löst sich ziemlich gut in siedendem Wasser (in 80 bis 90 Thln.) und heissem Alkohol (aus dem sie sich nur langsam wieder abscheidet), leicht in heissem Eisessig, gar nicht in Aether, Benzol, und Chloroform, und ist in essigsaurer Lösung linksdrehend (FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566). Durch Einwirkung eiskalter rauchender Salzsäure (5 Thle.) erhält man aus ihr ein Oson, welches noch nicht rein dargestellt ist, sich jenem des Traubenzuckers analog verhält, und beim 1½stündigen Kochen mit vierprocentiger Salzsäure in d-Glykoson und d-Galaktose zerfällt (FISCHER, B. 21, 2631; 22, 87).

Nach PAVY giebt der reine Milchzucker ein anscheinend amorphes, aus äusserst feinen perlförmigen Aggregaten bestehendes Osazon; nach dem Kochen mit Essigsäure bezw. Citronensäure, wobei keine Inversion, jedoch eine nicht näher erforschte, durch Steigerung des Reductionsvermögens charakterisirte Umwandlung stattfinden soll (siehe oben), erhält man jedoch schön krystallisirte Osazone, die aus gekrümmten, peitschenähnlichen, von einem Punkte ausstrahlenden Fäden, bezw. aus geraden, stachel- oder lanzett-förmigen Gebilden bestehen, und sich deutlich von den Haufen langer, scharfer Nadeln des Glykosazones und Galaktosazones aus invertirtem Milchzucker unterscheiden.

Ein Anhydrid des Laktosazones, $C_{24}H_{20}N_4O_8$, krystallisirt häufig mit diesem zugleich aus, kann aber auch gewonnen werden, indem man 10 g des Osazones in einem Liter heissem Wasser löst, 1 g 20procentiger Schwefelsäure zufügt, und 1½ bis 2 Stunden am Wasserbade kocht. Aus Alkohol von 60 Proc. krystallisirt es in gelben Nadeln vom Schmelzp. 224°; es ist fast unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, ziemlich löslich in

heissem absolutem Alkohol, und wirkt stark reducirend (FISCHER, B. 20, 821).

Toluylendiamin-Verbindung. Eine solche Verbindung mit Milchzucker konnte nicht dargestellt werden (HINSBERG, B. 20, 495).

Amidoguanidin-Verbindung. Eine schön krystallisirte, in Wasser sehr lösliche Verbindung von Milchzucker und Amidoguanidin beobachtete WOLFF (B. 28, 160; Z. 45, 116).

Alkali- und Erdalkali-Verbindungen. Milchzucker-Natrium, $C_{12}H_{21}NaO_{11}$, entsteht beim Fällen einer Lösung von Milchzucker in Alkohol von 98 Proc. mit Natriumalkoholat; es ist eine gelblichweisse, zerreibliche, sehr zerfliessliche Masse, die bei 100° 2 Mol. Wasser abgiebt, und dabei in einen braunen, amorphen, sehr hygroskopischen Körper übergeht (HÖNIG und ROSENFELD, B. 12, 45). Das analoge Milchzucker-Kalium, $C_{12}H_{22}KO_{11}$, sowie die Verbindungen $C_{12}H_{19}Na_3O_{11}$ und $C_{12}H_{19}K_3O_{11}$, hat BRENDEKE dargestellt (A. ph. 79, 88), doch ist Näheres über dieselben nicht bekannt.

Milchzucker-Kalk, $C_{12}H_{20}CaO_{11}$, und Milchzucker-Baryt, $C_{12}H_{20}BaO_{11}$, erhält man nach DUBRUNFAUT durch Auflösen der betreffenden Basen in Milchzuckerlösung, und Fällen mit Alkohol; basische Verbindungen, z. B. $C_{12}H_{16}Ba_3O_{11}$ und $2C_{12}H_{22}O_{11} + 3BaO$ (?), sollen ebenfalls existiren.

Milchzucker-Blei. Eine Verbindung $C_{12}H_{16}Pb_3O_{11}$ erhielt DUBRUNFAUT durch Lösen von Bleioxyd in Milchzuckerlösung und Fällen mit Alkohol, als weisse, durch Kohlensäure leicht zersetzbare Masse.

Beim Kochen einer Lösung von Milchzucker und Bleizucker tritt nach etwa einer halben Minute gelbliche, und sodann fleischrothe Färbung ein; kocht man drei bis vier Minuten, und fügt dann Ammoniak hinzu, so lange die entstehende Fällung sich wieder löst, so färbt sich die Flüssigkeit ziegelroth und trübt sich, bald aber tritt völlige Klärung ein, und zugleich wird ein schwerer, kirsch- bis kupferrother Niederschlag abgesetzt (RUBNER, Centr. 85, 121). Beim Kochen mit ammoniakalischem Bleiessig entsteht ebenfalls eine, anfangs weisse, später intensiv rothe Bleiverbindung (SCHMIDT, F. 3, 338; VULPIUS, A. ph. III, 24, 299); die Zusammensetzung derselben ist nicht bekannt.

Milchzucker-Kupfer. Nach DUBRUNFAUT giebt es mehrere feste Verbindungen, die Milchzucker und Kupfer in verschiedenen Verhältnissen enthalten; in wässeriger Lösung vermag 1 Mol.

Milchzucker bis 5 Mol. Kupferoxyd aufzunehmen (HOFMEISTER, A. 189, 28).

Milchzucker-Eisen. Auf ganz die nämliche Weise wie aus Rohrzucker stellten DIETERICH und BARTHEL (Centr. 88, 294 und 1280) auch aus dem Milchzucker eine Eisenverbindung her; sie bildet ein hellockerbraunes, geruchloses, schwach nach Eisen schmeckendes, luft- aber nicht lichtbeständiges Pulver, enthält 15 Proc. Eisen, giebt mit 3 Thln. Wasser eine Lösung, die ohne Zersetzung (selbst wiederholt) eingedampft werden kann, und wird durch Kohlensäure nicht zerlegt.

Doppelsalze des Milchzuckers mit Kochsalz will MAUMENÉ beobachtet haben; anderen Forschern ist deren Darstellung nicht gelungen. Auch mit Borax und borsauren Salzen verbindet sich der Milchzucker nicht (LAMBERT, C. r. 108, 1016; JEHN, A. ph. 25, 250 und 26, 495).

### 7. Nachweis und Bestimmung des Milchzuckers.

#### a) Milchzucker allein.

Qualitative Reagentien zum Nachweise des Milchzuckers sind, mit Ausnahme des Phenylhydrazines, welches die Anstellung der sehr charakteristischen Osazonprobe ermöglicht, nicht bekannt, da die Reductionserscheinungen, die Reaction mit Resorcin und FEHLING'scher Lösung (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1360), u. s. f., genau dieselben sind, wie die dem Traubenzucker und anderen verwandten Zuckerarten zukommenden. Mit Sicherheit lässt sich daher das Vorhandensein von Milchzucker nur feststellen, wenn es möglich ist, ihn in Substanz abzuscheiden, was angesichts seiner grossen Krystallisationstendenz in der Regel leicht gelingt; zur Bestätigung, dass wirklich Milchzucker vorliegt, kann die Oxydation zu Schleimsäure dienen, die Ueberführung in das Osazon, dessen Schmelzpunkt, Löslichkeit, u. s. f. zu prüfen sind, ferner die, bei richtiger Versuchsanstellung sehr empfindliche Reaction mit Bleiessig und Ammoniak (RUBNER, Centr. 85, 21; VULPIUS, A. ph. III, 24, 299), die orangerothe bis tiefbraune Färbung mit alkalischer Nitroprussidnatriumlösung (ROSENBACH, Centr. 92, 966), die violette bezw. reingelbe, gelbrothe und rostbraune Färbung mit Salzsäure und α-Naphtol bezw. β-Naphtol, Resorcin, und Phloroglucin (IHL, Chz. 9, 231. MOLISCH, M. 7, 198), sowie endlich die Osazonprobe MAQUENNE's (C. r. 112, 799), bei welcher 1 g Milchzucker 0,11, und 1 g

invertirter Milchzucker 0,38 g Osazon ergiebt. Unter Umständen kann auch die Darstellung der Osazone aus der invertirten Milchzuckerlösung von Nutzen sein (Ruizand, J. ph. VI, 1, 232): nach einstündigem Kochen hat sich das Glykosazon unlöslich abgeschieden, und beim Erkalten des Filtrates krystallisirt das Galaktosazon aus.

Die quantitative Bestimmung des Milchzuckers kann auf optischem Wege, unter Benutzung der Angaben Schmoeger's geschehen; 1° Ventzke ist dabei, nach Rathgen und Landolt, 0,3452 ± 0,0002 Kreisgraden gleichzusetzen (B. 21, 196; Z. 38, 31 und 41, 518). Bei der Analyse der Milch ist die optische Methode unsicher, erstens weil noch andere optisch-active Substanzen nicht genügend bekannter Natur vorhanden sind; zweitens weil es schwierig ist, die Eiweissstoffe vollständig auszufällen, und klare, gut polarisirbare Filtrate zu erhalten; endlich auch, weil die Lösungen schliesslich stets sehr verdünnt sind, und daher nur kleine Ablenkungswinkel zeigen. Als Fällungsmittel sind u. A. vorgeschlagen worden: Bleizucker von Hoppe-Seyler, Bleiessig und Essigsäure von Schmoeger, Kupfersulfat von Soxhlet, Metaphosphorsäure von Denigès (J. ph. V, 27, 413), sowie von Bigelow und Mac-Elroy (Centr. 94, 306), Phosphorwolframsäure von Schmoeger, Quecksilberjodid von Wiley (B. 18, R. 127), dasselbe nebst Thonerdehydrat von Bigelow und Mac-Elroy (a. a. O.) u. s. w. Nach Wiley soll man die Klärung mit Bleiessig womöglich ganz vermeiden, da häufig Milchzucker mit niedergerissen wird (Am. 6, 289): auch längeres Erwärmen mit Bleiessig kann zu Fehlern führen, um so mehr als es schon die Drehung rein wässeriger Milchzuckerlösungen vermindert (Richmond, Z. ang. 1893, 214). Auf die besonderen Methoden der Milchanalyse kann jedoch an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

Die Bestimmung des Milchzuckers mittelst Fehling'scher Lösung unterliegt, wie ältere und neuere Arbeiten von Boedeker (A. 100, 264), Schiff (A. 104, 330), Rigaud, Städeler und Krause (Centr. 54, 936), Pellet und Biard (Z. 34, 553), Pagnoul (Bl. Ass. 4, 99), Jones (Chz. 13, R. 140) u. A. zeigten, den nämlichen Schwierigkeiten wie jene des Traubenzuckers. Nach Soxhlet (J. pr. II, 21, 261) ist das für die Glykose und den Invertzucker ausgearbeitete Titrirverfahren auch für den Milchzucker anwendbar, erfordert jedoch eine Kochdauer von sechs bis sieben Minuten. In einprocentiger Lösung reducirt 0,5 g

Milchzucker 74 ccm FEHLING'sche Lösung; die Verdünnung ist auf das Reductionsverhältniss von keinem Einflusse, und ein Kupferüberschuss erhöht dasselbe nur in sehr geringem Grade. RODEWALD und TOLLENS (B. 11, 2076; Z. 29, 43), welche im Uebrigen SOXHLET's Resultate bestätigten, fanden zwar das Reductionsvermögen mit steigender Verdünnung wachsend, nach SOXHLET, sowie nach DENIGÈS und BOMANS (J. ph. V, 17, 411) beruht aber diese Angabe auf Irrthum.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchzuckers kann nach der Vorschrift ALLIHN's für Traubenzucker erfolgen, und ist ihrer schnelleren Ausführung wegen der Titration vorzuziehen. Nach SOXHLET reduciren

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mg Milchzucker ($y$): | 300 | 275 | 250 | 225 | 200 | 175 | 150 | 125 | 100 |
| mg Kupfer ($x$): | 392,7 | 363,6 | 330,0 | 300,8 | 269,6 | 237,5 | 204,0 | 171,4 | 138,5 |

Auf Grund dieser Factoren berechnete WEIN (Tabellenwerk. S. 9) eine ausführliche Tafel, welcher folgende Zahlen entnommen sind:

| $x$ | $y$ | $x$ | $y$ | $x$ | $y$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 . . . | 71,6 | 210 . . . | 154,5 | 320 . . . | 240,0 |
| 110 . . . | 79,0 | 220 . . . | 161,9 | 330 . . . | 247,7 |
| 120 . . . | 86,4 | 230 . . . | 169,4 | 340 . . . | 255,7 |
| 130 . . . | 93,8 | 240 . . . | 176,9 | 350 . . . | 263,9 |
| 140 . . . | 101,3 | 250 . . . | 184,8 | 360 . . . | 272,1 |
| 150 . . . | 108,8 | 260 . . . | 192,5 | 370 . . . | 280,5 |
| 160 . . . | 116,4 | 270 . . . | 200,3 | 380 . . . | 289,1 |
| 170 . . . | 123,9 | 280 . . . | 208,3 | 390 . . . | 297,7 |
| 180 . . . | 131,6 | 290 . . . | 216,3 | 400 . . . | 306,3 |
| 190 . . . | 139,3 | 300 . . . | 224,4 | | |
| 200 . . . | 146,9 | 310 . . . | 232,2 | | |

Für die Analyse der Milch nach diesem Verfahren empfiehlt SOXHLET (F. 1881, 434), 25 ccm Milch mit 400 ccm Wasser zu verdünnen, 10 ccm der zur Bereitung der FEHLING'schen Flüssigkeit dienenden Kupfervitriollösung und hierauf 8,8 ccm halbnormaler Natronlauge zuzusetzen, die schwach sauer reagirende Lösung (die etwas Kupfer gelöst enthalten darf) zu 500 ccm aufzufüllen, durch ein trockenes Faltenfilter zu filtriren, 100 ccm des Filtrates mit 50 ccm FEHLING'scher Lösung sechs Minuten aufzukochen, und im Uebrigen wie bekannt zu verfahren. DENIGÈS (a. a. O.) versetzt 10 ccm Milch mit 2,5 ccm fünfprocentiger Natriummetaphosphat-Lösung und 60 bis 70 ccm Wasser, fügt 0,3 ccm Essigsäure oder (besser) 0,5 ccm Salzsäure bei, ergänzt

zu 100 ccm, und kocht diese mit FEHLING-SOXHLET'scher Lösung. — Sollte mit Bleiessig geklärt worden sein, so ist dessen Ueberschuss mittelst Natriumsulfat oder Natriumphosphat auszufällen, da man anderenfalls zu niedrige Zahlen für den Milchzucker erhält (BORNTRAEGER, Z. ang. 1892, 293; 1894, 454).

Die OST'sche Lösung ist, wie schon OST selbst fand (B. 23, 3003), und SCHMOEGER bestätigte (Z. 41, 785), zur Bestimmung des Milchzuckers weniger geeignet, und steht hierin der FEHLING-SOXHLET'schen entschieden nach.

Zur Reduction von 100 ccm KNAPP'scher bezw. SACHSSE'scher Lösung sind, nach SOXHLET (a. a. O.), 311 bezw. 465 mg Milchzucker in halbprocentiger, und 310 bezw. 466 mg in einprocentiger Lösung erforderlich; 1 g Milchzucker in einprocentiger Lösung reducirt daher 322,5 ccm der KNAPP'schen, und 214,5 ccm der SACHSSE'schen Flüssigkeit.

Nach RODEWALD und TOLLENS (a. a. O.) kann man den Milchzucker auch durch Inversion, und nachfolgende Polarisation oder Titration bestimmen, wobei zu beachten ist, dass das Reductionsvermögen des invertirten Milchzuckers dem des Invertzuckers, und nicht dem des Traubenzuckers gleichkommt (SOXHLET).

Eine colorimetrische Bestimmung des Milchzuckers, durch Kochen mit Natronlauge, empfahl GSCHEIDLEN (F. 17, 506), eine, auf Abscheidung der beim Oxydiren entstehenden Schleimsäure beruhende, CREYDT (Z. 37, 153); doch sind diese Verfahren nicht genügend durchgearbeitet.

### b) Glykose, Rohrzucker, u. s. f., neben Milchzucker.

Glykose und Invertzucker lassen sich qualitativ neben Milchzucker durch BARFOËD's Kupferacetatlösung nachweisen, welche vom Milchzucker nicht reducirt wird (SIEBEN, Z. 34, 837). — Zum qualitativen Nachweise von Rohrzucker neben Milchzucker erhitzt man, nach LORIN (F. 18, 107) mit entwässerter Oxalsäure auf 100°, wobei in Anwesenheit von Rohrzucker Schwärzung eintritt. Auch die verschiedene Löslichkeit der beiden Zuckerarten in Alkohol, und die Farbenreaction des Rohrzuckers mit Resorcin und Salzsäure, kann zur Unterscheidung derselben dienen (CONRADY, Chz. 19, R. 15): kocht man 10 ccm einer Milchzuckerlösung, die nur 0,01 Proc. Rohrzucker enthält, mit 0,1 g Resorcin und 1 ccm Salzsäure drei Minuten auf, so tritt

noch deutliche rothgelbe Färbung ein; bei 0,1 Proc. Rohrzuckergehalt ist sie blassroth, bei 1 Proc. tief carminroth, und beim Erkalten entsteht eine Trübung, die sich aber auf Zusatz von Alkali wieder verliert.

Quantitativ lässt sich Rohrzucker neben Milchzucker nach der Inversionsmethode bestimmen, da durch 10 bis 30 Minuten langes Kochen mit 2 Proc. Citronensäure der erstere vollständig invertirt wird, der letztere aber völlig unverändert bleibt (STOKES und BODMER, N. 51, 193; JONES, Chz. 13, R. 140). SERRURIER versuchte CREYDT's Schleimsäure-Methode anzuwenden (Centr. 88, 426); nach HERZFELD (Z. 35, 393) kann man auch durch Titration mit Kupferlösung (vor und nach der Inversion der ursprünglichen Flüssigkeit) die Mengen beider Zuckerarten ermitteln, erhält jedoch nur ungefähre Resultate, weil der Einfluss, den die Gegenwart des Rohrzuckers auf das Reductionsvermögen des Milchzuckers ausübt, nicht bekannt ist.

Um Traubenzucker (oder Invertzucker), Rohrzucker, und Milchzucker neben einander zu bestimmen, kann man sich folgender Methode HERZFELD's bedienen (Z. 35, 393), die aber, wie leicht ersichtlich, nur sehr annähernd richtige Ergebnisse zu liefern vermag: Man ermittelt a) das Reductionsvermögen der ursprünglichen Lösung, herrührend von Trauben- (oder Invert-) Zucker und Milchzucker; b) man zerstört letztere Zuckerarten durch Kochen mit Alkali, invertirt das Filtrat, und rechnet den Invertzuckergehalt desselben auf Rohrzucker um; c) man neutralisirt das Filtrat von a) mit Salzsäure, bestimmt das hierdurch zur Hälfte wieder hergestellte Reductionsvermögen des Milchzuckers, und berechnet daraus dessen Menge; d) zur Controle untersucht man die invertirte ursprüngliche Lösung, zieht vom gesammten reducirten Kupfer das dem Trauben- und Milchzucker entsprechende ab, und berechnet den Rest auf Rohrzucker, wobei man die nämliche Zahl erhalten müsste, die sich aus b) ergab.

Einem analogen Gedankengange sind die, gleichfalls als Annäherungsmethoden zu bezeichnenden Verfahren von BIGNAMINI (A. ph. III, 22, 283), sowie von BIGELOW und MAC-ELROY (Centr. 94, 306) entsprungen. Nach BIGNAMINI ergiebt: a) das Reductionsvermögen der ursprünglichen Lösung, deren Gehalt an Milch- und Trauben- (oder Invert-) Zucker; b) das Reductionsvermögen des nach dem Entkupfern mittelst Schwefelwasserstoff invertirten Filtrates von a) den aus dem Rohrzucker entstandenen Invertzucker, also auch die Menge des Rohrzuckers selbst;

c) das Reductionsvermögen der invertirten ursprünglichen Lösung die Menge des gesammten reducirenden Zuckers, und wenn man das dem Rohrzucker entsprechende Kupfer abzieht, jene des Trauben- (oder Invert-) Zuckers und des invertirten Milchzuckers. Weiss man nun, wie viele g Traubenzucker und Milchzucker, bezw. invertirter Milchzucker, zur Ausfällung von 1 g Kupfer erforderlich sind, so lässt sich aus a) und c) die Menge dieser einzelnen Zuckerarten berechnen. — Nach BIGELOW u. MAC-ELROY ergiebt: a) die Polarisation der ursprünglichen Lösung, deren Gehalt an Milchzucker und Rohrzucker; b) die Untersuchung dieser Lösung nach dem optischen Inversionsverfahren den Rohrzucker; c) das Reductionsvermögen der ursprünglichen Lösung den Milchzucker. Ist die aus b) und c) berechnete Drehung dieser beiden Zuckerarten der bei a) gefundenen nicht gleich, so hat man anzunehmen, dass Invertzucker zugegen ist, der sich aus der Differenz des Reductionsvermögens der ursprünglichen, und der unter gewissen Vorsichtsmaassregeln vergohrenen Lösung, berechnen lässt. — Auf die Einzelheiten dieser Verfahren braucht an dieser Stelle um so weniger eingegangen zu werden, als dieselben jedenfalls, infolge Nichtberücksichtigung des verschiedenen Reductionsvermögens der einzelnen Zuckerarten, und der Veränderungen dieses Reductionsvermögens in Gegenwart anderer Zucker, ungenaue Resultate liefern müssen.

## D. Die Maltose (Maltobiose, Ptyalose, Cerealose).

### 1. Vorkommen und Entstehung; Darstellung.

Vorkommen. Die Maltose, welche zuerst DUBRUNFAUT als das specifische Umwandlungsproduct der Stärke durch Diastase erkannte (A. ch. III, 21, 178), scheint im Pflanzenreiche ziemlich weit verbreitet zu sein, ist aber bisher nur in wenigen Fällen in Substanz abgeschieden, und mit Bestimmtheit nachgewiesen worden. Nach BROWN u. MORRIS findet sie sich in den Blättern verschiedener Pflanzen, z. B. Tropaeolum majus (S. 53, 604; Chz. 17, 154), nach LEVALLOIS (C. r. 90, 1293; 93, 281), sowie STINGL und MORAWSKI (M. 7, 188) auch in der Sojabohne, und zwar neben viel Rohrzucker. Das Grünmalz enthält, neben Rohrzucker, Glykose und Fruktose, auch Maltose, und verschiedene Forscher geben an, zwischen 0,70 bis 1,98 Proc. derselben ausgezogen zu haben (O'SULLIVAN, Chz. 9, 1806; Centr. 90b., 184; B. 19, R. 138; B. 20, R. 138; BROWN und MORRIS, N. 61, 201

und Chz. 14, 563; JALOWETZ, Chz. 18, R. 39 und Centr. 93b. 304; CROSSMAN, Centr. 94b., 540; EHRICH, Chz. 18, R. 70); andere Autoren fanden aber viel weniger, oder auch gar keine Maltose vor (VOGEL und LUFF, Centr. 93b., 304; DÜLL, Centr. 94, 788), und LINTNER hält diese Frage daher für eine vorerst noch offene (Centr. 94b., 499). Im Darrmalze und Caramelmalze soll die Maltose 20 bis 30, zuweilen sogar 35 bis 50 Proc. der wasserlöslichen Kohlenhydrate betragen (LINTNER, Chz. 15, R. 164; REINKE, Centr. 93, 547; PRIOR und WIEGMANN, Centr. 94, 532); die Bierwürze und das Bier sollen 0,5 bis 2 Proc. Maltose enthalten (NIEDERSTÄDT, Chz. 17, R. 205; AMTHOR, Centr. 92, 610), der Bierextract 5 bis 6 Proc. (DÜLL, Chz. 16, 1178).

Bedeutende Mengen Maltose (15 bis 48 Proc.) sind auch im käuflichen Stärkezucker und Stärkesyrup vorhanden, und zwar sowohl im amerikanischen (WEBER und MACPHERSON, Am. 17, 312), als auch im deutschen, durch Verzuckerung der Stärke mittelst Säure (s. hierüber unten) hergestellten (SIEBEN, Z. 34, 837; VOGEL, Chz. 19, 408).

In Producten des Thierreiches ist ebenfalls Maltose nachgewiesen, z. B. im Harne bei Erkrankungen des Pankreas (LENOBEL, Centr. 87, 338; ACKEREN, Centr. 89, 694), und nach WEDENSKI (H. 13, 122) auch in anderen Fällen, ferner, nach PHILIPS (1881), im Dünndarm-Inhalte, und nach KÜLZ und VOGEL (Centr. 94b., 1051) in der frischen Leber. Verschiedene Beobachtungen sind übrigens, nach BUNGE, unsicherer Natur.

Entstehung. Die Umwandlung der Stärke in eine besondere Zuckerart, die Maltose, durch das, von PAYEN und PERSOZ (A. ch. II, 53, 73; 56, 337) zuerst isolirte diastatische Enzym des Malzes, stellte DUBRUNFAUT fest (A. ch. III, 21, 178), nachdem schon SAUSSURE (A. ch. II, 11, 379), wie es scheint, eine richtige Beobachtung über diesen Vorgang gemacht hatte; seine Angaben geriethen aber in ungerechtfertigte Vergessenheit, der sie erst durch O'SULLIVAN (B. 5, 485; 9, 949) und SCHULZE (B. 7. 1047) wieder entrissen wurden. Seither ist die Veränderung der Stärke unter dem Einflusse der Diastase (sowie auch der Säuren) von zahlreichen Forschern eingehend studirt worden, und die Gesammtheit der älteren und neueren Arbeiten über diesen Gegenstand bildet eine umfangreiche Literatur für sich: dieselbe kann hier nur nach ihren wichtigsten einschlägigen Richtungen hin berührt werden, um so mehr als endgültige Ergebnisse immer noch nach keiner Seite hin vorliegen.

Dubrunfaut beobachtete bereits, dass die Malzdiastase auf manche Arten Stärke, z. B. die des Weizens und der Gerste, unmittelbar einwirkt, dagegen z. B. Kartoffelstärke in unverletzter Form nicht angreift, dass sie jedoch alle Stärkearten in verkleistertem Zustande bei 55 bis 60°, und binnen wenigen Minuten bei 70°, verflüssigt, und bei 40 bis 50° verzuckert. Durch Einwirkung grosser Mengen Diastase auf nicht zu concentrirte Lösungen, während langer Zeit, und bei geeigneter Temperatur (s. hierüber unten), kann eine vollständige Verzuckerung der Stärke erreicht, und ein Betrag von 95 bis 98 Proc. der theoretischen Maltosemenge erhalten werden, wie dies, Dubrunfaut's Angaben gemäss, spätere Arbeiten von Cuisinier (Chz. 11, R. 95), Brown und Heron (A. 299, 201), Brown und Morris (S. 1885, 527), Effront (Mon. IV. 4, 449), Maercker (S. ind. 27, 341), und Anderen, bestätigten; unter günstigen Umständen kann in verdünnten Lösungen sogar schon nach 25 bis 30 Minuten die Verzuckerung vollendet, und durch Jod keine Stärke mehr nachweisbar sein (Dubrunfaut; Dott, Centr. 93b., 825). In der Regel geht aber die gesammte Verzuckerung über einen Betrag von 80 Proc. Maltose nicht hinaus (Dubrunfaut; Brown und Morris, A. 231, 125; Lintner, Chz. 12, 912), und schon bei 66 bis 68 Proc. tritt eine bedeutende Verlangsamung, ja zuweilen ein Stillstand derselben ein (Payen und Persoz, a. a. O.; Kjeldahl, Z. 31, 727; O'Sullivan, Bl. II, 32, 494; Schifferer, N. Z. 29, 167); behandelt man Stärkekleister mit 20 Proc. der Stärke an lichtem Darrmalze, so wird dieser Zeitpunkt, nach Lintner und Düll (Chz. 17, 1340), meist schon binnen 10 bis 20 Minuten erreicht.

Nach Guérin-Varry (A. ch. II, 49, 248) und Payen (C. r. 53, 127) ist dieses Verhalten dadurch bedingt, dass die Stärke zunächst in Dextrin, und das Dextrin erst weiterhin in Maltose übergeht, dass aber die hydrolysirende Wirkung der Diastase durch Gegenwart von Maltose geschwächt, und daher schliesslich ganz gehemmt wird, sobald die Menge der Maltose eine gewisse Höhe erreicht; entfernt man die Maltose, z. B. durch Gährung, so schreitet die Verzuckerung weiter fort. Musculus (J. pr. 1883, 496), Kjeldahl (D. 235, 382), und O'Sullivan (Bl. II, 32, 494) bestritten diese Theorie Payen's; nach Lindet (C. r. 108, 453) ist jedoch ihre Richtigkeit zweifellos, und erhellt besonders daraus, dass die Gährung auch durch andere, rein chemische Hülfsmittel ersetzt werden kann, z. B. durch Ausfällung der Maltose mittelst Phenylhydrazin.

MUSCULUS (C. r. 54, 194) modificirte PAYEN's Ansicht dahin, dass Maltose und Dextrin nicht **hinter**, sondern **neben** einander aus Stärke entstünden, und dass das einmal vorhandene Dextrin durch Diastase nicht leicht weiter verändert werde. Die Mengenverhältnisse entsprechen aber, wie er selbst später erkannte (A. ch. V, 2, 385), der anfangs von ihm aufgestellten Umsetzungs-Gleichung nicht, auch sind sie überhaupt nicht constant, und vor Allem in hohem Grade von der Temperatur abhängig; O'SULLIVAN (B. 9, 949) erhielt z. B. unterhalb 63° etwa $^2/_3$ Maltose und $^1/_3$ Dextrin, bei 64 bis 68° etwa $^1/_3$ Maltose und $^2/_3$ Dextrin, und oberhalb 68° etwa $^1/_6$ Maltose und $^5/_6$ Dextrin, ja nach SCHIFFERER (N. Z. 29, 167) entsteht bei 69 bis 70° fast gar keine Maltose mehr. Auf Grund seiner weiteren Forschungen, die besonders auch die Natur des als „Dextrin“ bezeichneten Productes betrafen, liess MUSCULUS seine erste einfache Anschauung fallen, und ersetzte sie, in Gemeinschaft mit GRUBER (C. r. 86, 1549) durch eine neue, weitgreifendere, welcher gemäss die Stärke successive in lösliche Stärke, Erythrodextrin, drei Arten Achroodextrin, und schliesslich in Maltose übergehen sollte; BROWN und HERON (A. 199, 201), sowie BROWN und MORRIS (N. 59, 296) nahmen statt dessen zwei Achroodextrine und sieben Erythrodextrine an, und liessen die hydrolytischen Vorgänge nur theilweise hinter einander, zum Theile aber auch gleichzeitig verlaufen. Aus den Arbeiten dieser und zahlreicher anderer Forscher, unter denen nur die von GRIESSMAYER (A. 160, 46; J. pr. II, 48, 225), NAEGELI (A. 173, 218), O'SULLIVAN (Bl. II, 32, 494), BONDONNEAU (C. r. 81, 972), KJELDAHL (D. 235, 382), HERZFELD (B. 12, 2120; N. Z. 3, 150), SALOMON (J. pr. II, 28, 82), SCHULZE (J. pr. II, 28, 311), ZULKOWSKI (Z. ang. 1, 620), EFFRONT (Mon. IV, 1, 513), und DUCLAUX (Centr. 95, 918) erwähnt seien, ergab sich ein ausserordentlich verwickeltes, und durch zahlreiche Widersprüche getrübtes Bild über Zahl und Beschaffenheit der „Amyloïne“ und „Maltodextrine“ genannten Zwischenproducte; auch die nämlichen Autoren änderten zuweilen in dieser Hinsicht wiederholt ihre Ansichten, so z. B. glaubten BROWN und MORRIS (A. 231, 72) alle Erscheinungen auch wieder unter Annahme nur **eines einzigen** Dextrins erklären zu können, — eine Meinung, die auch MEYER und DAFERT (Centr. 87, 989; Bot. 5, 171), SCHIFFERER (N. Z. 29, 167), sowie LINTNER und DÜLL (Z. ang. 1892, 263; Chz. 16, R. 15) zeitweilig theilten. Später wieder nahmen BROWN und MORRIS an, dass zwar eine grössere Anzahl von Zwischen-

producten vorhanden sei, dass sich aber deren Gemenge stets so verhalte, als bestünde es nur aus Maltose und einem Dextrine, von den Drehungsvermögen $\alpha_j = +150^0$ bezw. $\alpha_j = +216^0$ und von den Reductionsvermögen $R = 61$ bezw. $R = 0$, so dass man aus gegebenem Drehungsvermögen das Reductionsvermögen berechnen könne, und umgekehrt; eine Ausnahme von dieser Regel, die bei der Einwirkung von Diastase auf kalten Kleister beobachtet wurde, soll sich dadurch erklären, dass in diesem Falle die Maltose im Zustande der Halbrotation (s. unten), $\alpha_j = +133^0$, ausgeschieden wird (N. 71, 123). Neue Schwierigkeiten brachte die Entdeckung der Isomaltose (s. diese), welche nach PRIOR (Z. ang. 1892, 872) in Gegenwart überschüssiger Diastase anfangs allein entsteht, und erst weiterhin, in je nach den Umständen wechselnden Mengen, Maltose liefert. Nach SCHIFFERER (N. Z. 29, 167; Centr. 92b., 1011) erhält man bei 68 bis 69° ausschliesslich Isomaltose und ein Dextrin, und die „Amyloïne" und „Maltodextrine" sind als wechselnde Gemenge von Isomaltose und Dextrin zu betrachten (die allerdings häufig scheinbar constante Eigenschaften zeigen), nicht aber, wie BROWN und MORRIS (A. 231, 72; N. 59, 296) andeuteten, als Gemenge von Maltose und Dextrin; diesen Anschauungen schlossen sich auch HIEPE (Centr. 94, 417), sowie LINTNER und DÜLL (B. 26, 2533; Chz. 16, R. 15) anfangs an. Weitere Arbeiten führten aber letztere Forscher zur Ueberzeugung, dass doch mehr als ein Dextrin vorhanden sei, und dass als wohl charakterisirte Abbauproducte der Stärke, wesentlich hinter einander, zum Theil aber doch auch gleichzeitig, Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin (in mehreren Modificationen?), Isomaltose, und schliesslich Maltose aufträten (Chz. 17, 1340 und 18, R. 257; B. 26, 2533). SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 23, 3060; 26, 2930) hinwiederum sind der Ansicht, dass das Molecül der Stärke Bindungen verschiedener Art enthalte, und durch Auflösung der schwächsten derselben zunächst nur in zwei Dextrine zerfalle, die dann auf die nämliche Weise weiter bis zur Isomaltose und Maltose abgebaut würden; die anfangs entstehenden Dextrine sollen am leichtesten hydrolysirbar sein (hauptsächlich zu Isomaltose) und daher rasch wieder verschwinden, jedenfalls aber soll sich kurz nach Verflüssigung der Stärke noch keine Isomaltose oder Maltose, sondern nur ein Gemenge höherer und niedrigerer Dextrine nachweisen lassen. SCHEIBLER und MITTELMEIER verwarfen daher die von LINTNER und DÜLL aufgestellte Lehre einer, nach wenigen

bestimmten Stufen fortschreitenden Verzuckerung der Stärke; LINTNER (B. 27, 293) hält jedoch die vorgebrachten Gründe nicht für zureichend.

Das charakteristische Enzym des Malzes, die Diastase, lässt sich nach ZULKOWSKI (W. 77, 647), STUTZER und FAULENBACH (B. 16, 2322; F. 23, 247), und SCHÖNE (B. 26, 3017), durch Behandlung von Malz, (oder besser von gemahlenem Trockenmalze) mit Glycerin, nach LINTNER (J. pr. II, 34, 378) durch Ausziehen von Grünmalz mit Wasser, Fällen mit Alkohol, Entwässern des mehrmals gelösten und wieder ausgefällten Productes mittelst absoluten Alkohols und Aethers, und Trocknen im Vacuum, und nach OSBORNE (Chz. 19, 38) durch Fällen mit Ammoniumsulfat und Dialyse unter Alkoholzusatz, rein darstellen. Die reine (einheitliche?) Diastase, die Jahre lang haltbar ist und wirksam bleibt (SCHÖNE, a. a. O.), bildet ein weisses, kreidiges Pulver, giebt mit Wasser eine klare, klebrige, stark schäumende Lösung, ist unlöslich in Alkohol und Aether, zeigt optische Activität (BÉCHAMP, Bl. III, 9, 511), besitzt, entgegen HILDEBRANDT (B. 25, R. 339), keinerlei toxische Eigenschaften (FERMI u. PERNOSSI, Centr. 94, 965), und ergiebt, einer alkoholischen, etwas Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Guajaklösung zugesetzt, selbst in grösster Verdünnung sofortige intensive Blaufärbung (SCHÖNBEIN; LINTNER, J. pr. II, 34, 378). Die Diastase coagulirt beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösungen, und da diese auch durch unglasirte Thonplatten nicht filtrirt werden können, schrieb man ihr, solchen Eigenschaften gemäss, die Natur eines Albuminates zu (LÖW, Pf. 27, 206; BROWN und HERON, A. 199, 201; BOURQUELOT, C. r. 97, 1000; CAZENEUVE, Bl. 42, 89); da sie indessen durch Pepsin-Salzsäure und Trypsin nicht verändert wird, auch die Biuret-Reaction nicht giebt, so kann sie jedenfalls weder ein gewöhnlicher Eiweisskörper, noch ein Pepton sein (HIRSCHFELD, Pf. 39, 10), sondern ist vielleicht als ein Oxydationsproduct der pflanzlichen Albumine aufzufassen (HÜFNER, J. pr. II, 5, 372; DETMER, Bot. Ztg. 41, 604), oder als ein solches der Proteïnstoffe (LINTNER, a. a. O.) und Nucleïne (LJUBAVIN, B. 26, R. 386). BERNHEIM (Centr. 89, 49 und 261) und REICHLER (B. 22, 44) betrachteten sie als ein näheres Derivat des Klebers, und nach HABERLANDT (Centr. 91, 445) sollte sie auch z. B. von den Kleberschichten des Malzes ausgeschieden werden, sobald ein wachsthumsfähiger Keimling vorhanden ist; REICHLER's Versuche beruhen aber, wie LINTNER und ECKHARDT zeigten (B. 23, R. 210), auf Irrthum, und

die Abscheidung der Diastase dauert auch fort, wenn man die Kleberschichten, ja selbst wenn man das sog. „Schildchen“, das BROWN und MORRIS als specifisches Secretionsorgan ansahen, entfernt (PFEFFER, Centr. 94, 51). — Was die Art der eigentlichen Wirkung der Diastase betrifft, so kann auf das, gelegentlich der Beschreibung des Invertins Gesagte, verwiesen werden. LÖW (J. pr. II, 37, 101), sowie JAGER (Centr. 90b., 247) denken auch hier an die, vorzüglich durch Aldehydgruppen vermittelte Uebertragung von Schwingungszuständen, die nach JAGER sogar ohne directe Berührung zwischen Diastase und Stärkelösung erfolgen soll, während NENCKI (B. 19, R. 105) die Diastase mit der Stärke vorübergehend zu Aether-artigen Gebilden zusammentreten lässt, die weiterhin wieder in Zucker bezw. Dextrine und Diastase zerfallen, welche letztere sich dann neuerdings mit Stärke verbindet, u. s. f.; NASSE hält diese Anschauung nicht für zutreffend (Centr. 95, 438), sondern vermuthet, dass die Thätigkeit freier Ionen (welcher?) ins Spiel komme, und dass es sich um Dissociationswirkungen handle, deren Nachweis durch Messung des veränderten elektrischen Leitungsvermögens der Lösungen geführt werden könne.

Schon DUBRUNFAUT bezweifelte, dass die Diastase einheitlicher Natur sei, und zwar nahmen sowohl er (C. r. 66, 274) als auch CUISINIER (S. ind. 23, 325) an, sie enthalte mindestens zwei Enzyme, ein verflüssigendes und ein verzuckerndes; das erste sollte am besten bei 70 bis 75°, und bei 70° fast monentan wirken, bei 80° C. getödtet werden, und bis 200000 Thle. Stärke in Dextrin überführen, während für das zweite ein Temperatur-Optimum von 40 bis 48°, eine Tödtungstemperatur von 55°, und als Leistungsgrenze die Verzuckerung von 20000 Thln. Dextrin (nicht Stärke direct) angegeben wurde. Die Richtigkeit dieser Zahlenangaben ist vielfach bestritten worden, dass aber eine Verzuckerungsgrenze wirklich besteht, ergiebt sich auch aus den Arbeiten von PAYEN und PERSOZ (a. a. O.), SCHULZE und MAERCKER (Centr. 74, 649), KJELDAHL (Z. 31, 727), BOURQUELOT (C. r. 104, 576), sowie MORITZ und GLENDINNING (S. 1892, 689). Das Vorhandensein mehrerer Enzyme kann nach den Untersuchungen von NYCANDER (Centr. 88, 221), WYSMANN (Chz. 14, R. 68), JALOWETZ (Chz. 18, R. 39), LÖW (J. pr. II, 37, 104), BROWN und MORRIS (N. 61, 201), JENTYS (Centr. 93 b., 890), LINTNER (a. a. O.), und Anderen, ebenfalls nicht mehr bezweifelt werden; vermuthlich sind deren mindestens vier anzunehmen, ein verflüssigendes, ein

Cellulose-lösendes (Cytase genannt), ein zu Maltose, und ein zu Glykose verzuckerndes. Die Existenz verschiedener Enzyme, die in sehr wechselnden Mengenverhältnissen neben einander vorkommen können, würde es auch erklären, dass sich die Diastasen der Getreidearten, sowie auch die einzelner Getreidearten unter verschiedenen Vegetations- und Entwickelungs-Bedingungen, keineswegs gegen alle Stärkearten gleich verhalten, vielmehr bald ein vorwiegend verflüssigendes, bald ein vorwiegend verzuckerndes Vermögen zeigen, u. s. f. (DUBRUNFAUT, a. a. O.; MORAWSKI und GLÄSER, Chz. 13, R. 58; SZILÁGYI, Chz. 15, 349; MORAWSKI und STINGL M. 7, 182; LINTNER, Centr. 89 b., 845 und J. pr. II, 41, 91). So z. B. verzuckert Malzdiastase Weizen-, Gersten-, und Reis-Stärke direct, Kartoffelstärke aber nur in verkleistertem Zustande (DUBRUNFAUT, a. a. O.; O'SULLIVAN, a. a. O.; KJELDAHL, Z. 31, 727), und verzuckert, nach BARANETZKY, mit steigender Leichtigkeit die Stärke von Buchweizen, Weizen, Bohnen, Eicheln, Kastanien, Kartoffeln, und Reis. Allerdings ist aber hierbei im Auge zu behalten, dass vermuthlich auch die Stärke selbst keine gleichmässig constante Verbindung ist, sondern ein organisirtes Gemenge einer wechselnden Zahl chemischer Individuen, welche der Hydrolyse und Verzuckerung verschiedenen Widerstand entgegensetzen (DAFERT, L. V. 1886, 259; BOURQUELOT, C. r. 104, 177); die sog. Stärke-Cellulose von NAEGELI (A. 173, 218) sowie BROWN und HERON (A. 199, 190) kommt jedoch in dieser Hinsicht nicht in Betracht, da sie aller Wahrscheinlichkeit nach in der ursprünglichen Stärke gar nicht vorhanden, sondern ein Umwandlungsproduct derselben ist (BRUKNER, M. 4, 889; MEYER, Bot. Ztg. 1886, 14 und 697).

In Uebereinstimmung mit der Lehre von der Existenz verschiedener Diastasen, stehen auch die bedeutenden Differenzen, die sich bei der Analyse möglichst gereinigter Präparate ergaben: nachstehende Zahlen fanden 1. ZULKOWSKI (W. 77, 647); 2. KRAUCH (L. V. 23, 77); 3. SZILÁGYI (Chz. 15, 349); 4. LINTNER (J. pr. II, 34, 378); 5. JEGOROW (B. 26, R. 386):

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| *C* | 47,57 | 45,68 | 46,80 | 44,33 | 40,24 |
| *H* | 6,49 | 6,90 | 7,44 | 6,38 | 6,78 |
| *N* | 5,14 | 4,57 | 9,98 | 8,92 | 4,70 |
| *S* | 37,64 | 36,77 | 34,64 | 34,46 | 0,70 |
| *O* | | | | | 41,53 |
| *P* | — | — | — | 1,12 | 1,45 |
| Asche | 3,16 | 6,08 | 1,14 | 4,79 | 4,60 |

Der Phosphor soll übrigens durch Dialyse vollständig entfernbar, und daher für die Zusammensetzung der Diastase ohne Bedeutung sein (JEGOROW, Chz. 19, 507).

Was die Temperaturgrenzen anbelangt, so ist reine Diastase nach MÜLLER-THURGAU und SCHWARZER (J. pr. II, 1, 218) schon bei 0°, sowie zwischen 0° und 5° wirksam, und nach LINTNER (J. pr. II, 36, 481) bei 15 bis 20° lebhaft wirksam; als Temperatur-Optimum gaben DUBRUNFAUT (C. r. 66, 274) und CUISINIER (S. ind. 23, 325) 40 bis 48° an, BROWN und HERON (a. a. O.) 45°, BASWITZ, LINTNER, und SZILÁGYI (a. a. O.) 50°, WOOD (Am. 16, 313) 54°, und KJELDAHL (a. a. O.) 54 bis 63°, nach EFFRONT (Bl. III, 4, 627) liegt es aber, wenn man gleichzeitige Milch- und Buttersäure-Gährung nicht durch solche höheren Wärmegrade, sondern durch geeignete chemische Zusätze ausschliesst (s. unten), schon bei 30 bis 35°. Erwärmt man reine Diastase-Lösungen auf 65°, so tritt eine Schwächung des Enzyms ein, und bei 75 bis 76° wird es, nach MAYER sowie nach BROWN und HERON (A. 199, 165), getödtet; arbeitende Diastase verträgt höhere Temperaturen (MAYER; DELBRÜCK und PETZOLD, Ö. 16, 422; BIERNATZKI, Biol. 28, 49; LINTNER, Centr. 92 b., 532 und J. pr. II, 36, 481), und die Gegenwart der Stärke, ihrer Umwandlungsproducte, aber auch mancher Salze, scheint in gewissem Sinne schützend zu wirken (BIERNATZKI, Centr. 92 b., 41; BUCHNER, Centr. 93 b., 544). Vollständig trockene Diastase kann, ohne Schaden zu nehmen, nach MAYER und nach KRAUCH (L. V. 23, 77) auf 120 bis 125°, nach SALKOWSKI (Centr. 81, 374) und nach HUEPPE (Centr. 81, 746) sogar auf 158 bis 160° erhitzt werden, und bleibt in trockenem Zustande Monate lang haltbar (FERMI und PERNOSSI, Centr. 94, 965).

Höherer Druck, bis 5 Atm., beeinflusst die Thätigkeit der Diastase nicht (MAYER); dagegen übt die Anwesenheit zahlreicher Substanzen merkliche Wirkungen aus, die jedoch zumeist mit der Menge und Concentration sehr veränderlich sind, um so mehr als oft bereits die Stärkearten selbst, je nach ihrer Herkunft und Zubereitung mehr oder weniger sauer oder alkalisch reagiren (SOXHLET, Z. 31, 561; DUGGAN, Am. 7, 306). Minimale Säuremengen fördern die Thätigkeit der Diastase (KJELDAHL, Z. 31, 727; DETMER, H. 7, 1; DUGGAN, a. a. O.; KRAWKOW, Z. Ph. 4, 484), während nur unbedeutend grössere sie schon hindern, z. B. 0,15 Proc. Citronensäure, Weinsäure, oder Essigsäure (MAYER), 0,10 Proc. Salicylsäure (MROTSCHOVSKY, Centr. 90, 882; WEBER,

Centr. 92, 901), und schon 0,01 Proc. Milchsäure oder Buttersäure (DELBRÜCK, Centr. 92, 636; EBSTEIN und SCHULZE, Centr. 94, 177). Durch Zusätze von 0,007 bis 0,029 Proc. der Lösung an Salzsäure oder Schwefelsäure, sowie von 0,015 bis 0,020 Proc. an 20 proc. Flusssäure, Fluorammonium, oder Fluornatrium, wird die Milch- und Buttersäuregährung unmöglich gemacht, und daher die Wirkung der Diastase in ausserordentlicher Weise unterstützt (EFFRONT, B. 19, R. 154; Mon. IV, 4, 449; Bl. III, 5, 149 und 734); in ähnlicher Weise bewähren sich auch minimale Mengen schwefligsaurer Salze, während grössere Mengen derselben sehr schädlich sind (HEINZELMANN, Centr. 90, 851). Zugaben von Pepton oder Eiweiss schützen die Diastase bis zu gewissem Grade vor der Einwirkung der Säuren (LANDWEHR, B. 19, R. 846; KRAWKOW, a. a. O.), auch wird letztere durch die gleichzeitige Gegenwart von Neutralsalzen in einer, der Dissociations-Theorie entsprechenden Weise herabgemindert, und durch Aufsuchung der Umstände, unter denen verschiedene Säuren (bei sonst gleichen Verhältnissen) die nämliche Verzögerung der diastatischen Hydrolyse veranlassen, kann man eine Reihe von Affinitäts-Coëfficienten ermitteln, die völlig mit den auf anderen Wegen gefundenen übereinstimmen (DUGGAN, N. 54, 68; WOOD, Am. 16, 313).

Borsäure und Blausäure sind nach MAYER ohne Einfluss auf Diastase, ebenso Schwefelwasserstoff (FERMI und PERNOSSI, a. a. O.) und Kohlensäure (BASWITZ, B. 11, 1443 und 12, 1827; EBSTEIN und SCHULZE, Centr. 94, 177; SCHIERBECK, Centr. 94 b., 248). Stets, und schon in minimalster Menge, sind Alkalien schädlich (NASSE, Pf. 11, 138; LINTNER, J. pr. II, 36, 481; DETMER, H. 7, 1; DUGGAN, Am. 7, 306), ebenso sämmtliche alkalisch reagirenden Salze, z. B. Borax (MAYER; WEBER, Centr. 92, 901). Die Chloride und Nitrate der Alkalien und Erdalkalien, und in kleiner Menge auch deren Sulfate, Phosphate und Alaune, begünstigen die Thätigkeit der Diastase (EBSTEIN und SCHULZE, a. a. O.; LINTNER, a. a. O.; EFFRONT, C. r. 115, 1324; GRÜSS, Chz. 19, R. 71); dagegen stören sie grössere Zusätze dieser Phosphate und Alaune, sowie der Sulfate der Erdalkalien, und der Sulfate und Chloride der Schwermetalle ausserordentlich, oder hindern sie ganz, z. B. Quecksilberchlorid schon bei einem Verhältnisse von 1:200000 (MROTSCHOVSKY, Centr. 90, 882). Von organischen Stoffen sind Alkohol, Aether, Chloroform, Jodmethyl, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Phenol, Terpene, ätherische Oele, Strychnin und Morphin, bei geringen Zusätzen vollkommen indifferent (WASSILIEFF, H. 6, 112; DETMER,

L. J. 1881, 5; FERMI und PERNOSSI, a. a. O.); höchst schädlich erweist sich Formaldehyd (LÖW, J. pr. II, 37, 104; POTTEVIN, Bl. B. 8, 252). Der hemmenden Eigenschaften der Maltose ist schon weiter oben gedacht worden.

In ähnlicher Weise wie durch Diastase, wird Stärke auch durch das von BERZELIUS zuerst beobachtete Enzym des Speichels, das Ptyalin. verzuckert. Ptyalin scheint in den Speicheldrüsen ursprünglich nicht als solches, sondern in Gestalt einer Art Vorstufe (eines Zymogenes) enthalten zu sein (LATIMER und WARREN, Centr. 94 b., 248), kann aber aus den zerkleinerten Drüsen mit Glycerin ausgezogen, und durch Fällen mit Alkohol gereinigt werden; es bildet dann ein weisses, wasserlösliches Pulver, das trocken sehr haltbar ist und auf 110° erhitzt werden kann, ohne an Wirksamkeit zu verlieren (MAYER; FERMI und PERNOSSI, a. a. O.), keinerlei toxische Eigenschaften besitzt, beim Erhitzen seiner Lösungen coagulirt, und sich in wässeriger Lösung nicht durch unglasirte Thonplatten filtriren lässt (BIERNATZKI, Centr. 90 b., 42; BOURQUELOT, C. r. 97, 1000). Das Temperatur-Optimum liegt nach PASCHUTIN bei 38 bis 41°, nach LENBERG (B. 10, 76) bei 40°, nach MAYER und KJELDAHL bei 46°; bei 67° in verdünnter, und bei 73 bis 75° in concentrirter Lösung wird das reine Ptyalin getödtet (PASCHUTIN; BIERNATZKI, a. a. O.), doch verträgt das thätige Ptyalin höhere Temperaturen (BIERNATZKI, Biol. 28, 49). Auf Stärkekleister wirkt das Ptyalin bei 40° fast momentan ein, so dass schon nach einmaligem Schütteln von 10 ccm einprocentiger Stärkelösung mit 1 ccm Ptyalinlösung, durch Jod keine Stärke mehr nachgewiesen werden kann (SALKOWSKI); das Product der Einwirkung ist Maltose (NASSE, Pf. 14, 473; CHITTENDEN und GRISWOLD, Am. 3, 305; MUSCULUS und MERING, H. 2, 403), und zwar entsteht nach KÜLZ und VOGEL (Biol. 31, 108) desto mehr Maltose (neben Isomaltose und etwas d-Glykose), je grösser der Ueberschuss an Ptyalin, und je länger die Berührungszeit ist. Bei 40° C. werden mit steigender Leichtigkeit Reis-, Weizen-, Mais-, Arrowroot-, und Kartoffelstärke verzuckert (LENBERG, B. 10, 76), nach HAMMARSTEN aber (B. 16, 1988) Kartoffel-, Erbsen-, Weizen-, Gersten-, Hafer-, Roggen-, und Maisstärke; vermuthlich leisten die verschiedenen Stärkearten, je nach ihrer Beschaffenheit dem Ptyalin auch verschiedenen Widerstand, auch ist es wahrscheinlich, dass dieses selbst wechselnde Mengen mindestens zweier Enzyme, eines verflüssigenden und eines verzuckernden, enthält (NYCANDER, Centr. 88, 221;

Bourquelot, C. r. 104, 71). Höchst empfindlich ist das Ptyalin gegen die kleinsten Mengen (schon unter 0,01 Proc.) freier Säuren. und zwar auch schwächerer, z. B. Kohlensäure, und organischer. z. B. Salicylsäure (Mayer; Chittenden und Ely, Am. 1882. 107 und 1883, 329; Hammarsten, a. a. O.; John, B. 25, R. 340; Schierbeck, Centr. 93, 745; Griffiths, N. 53, 28; Weber, Centr. 92, 901); die Gegenwart kleiner Mengen Pepton oder Eiweiss wirkt aber auch hier bis zu gewissem Grade schützend. Specifische Schädiger des Ptyalins sind nach Maly und Emich (M. 4, 89), sowie nach Chittenden und Cummins (Am. 7, 36). insbesondere die Gallensäuren. Ausserordentlich nachtheilig erweisen sich die Alkalien und alle alkalisch reagirenden Salze. z. B. Borax (Chittenden und Smith, N. 53, 109 und 137; John. a. a. O.), ferner die Chloride, Nitrate und Sulfate der Alkalien. sobald deren Mengen 0,025 bis 0,030 Proc. übersteigen (Pfeiffer. Centr. 85, 26; Sticker, Centr. 89, 600; Weber, a. a. O.), ganz besonders aber die Uransalze, z. B. schon 0,0001 Proc. Uranylnitrat (Chittenden und Smith, a. a. O.).

Dem Ptyalin analog verhält sich auch das 1844 von Valentin entdeckte, von Bouchardat und Sandras (C. r. 20, 1085) näher erforschte Pankreatin, welches aber bisher nicht in reinem Zustande bekannt ist; nach Brown und Heron (A. 204, 228) führt es die Stärke in Dextrin und Maltose, und weiterhin in Traubenzucker über. Aehnliche, noch weniger bekannte Enzyme sind enthalten: in den Absonderungen der Magenschleimhaut (Ewald und Boas, B. 19, R. 483; Zeehuissen, B. 22, R. 63), der Darmschleimhaut (Pavy, S. 35, 145; Grünert, Centr. 91 b., 638), und der Dünndarmschleimhaut (Bastianelli, Centr. 90 b., 588), im Darmsafte der Thiry'schen Fistel (Bastianelli, a. a. O.), in der Leber (?) (Pavy, a. a. O.), im normalen Harne (Hoffmann, Pf. 41, 148), in der Frauenmilch (Béchamp, C. r. 96, 1508), und im Blutserum sowie in der Lymphe (Bial, Pf. 53, 157 und 54, 72; Röhmann, B. 25, 3654); doch erzeugen dieselben Maltose häufig nur vorübergehend, oder in den ersten Stadien ihrer Wirksamkeit.

Im Pflanzenreiche sind der Diastase verwandte oder ähnliche Enzyme jedenfalls ausserordentlich weit, ja vermuthlich ganz allgemein verbreitet. Maltose allein sollen aus Stärke die Enzyme der ungekeimten Getreidearten, besonders der Gerste und des Weizens, ergeben (Dubrunfaut; Mège-Mouriès, C. r. 37, 775; Dünnenberger, Centr. 88, 667; Lintner, Centr. 89, 77 und

Z. ang. 1, 715); Maltose, neben Dextrinen und Traubenzucker, sollen u. A. liefern: die Enzyme des Mais (VAN LAER, Bl. B. 7, 138 und 143), der Sojabohne (STINGL und MORAWSKI, M. 7, 182), des arabischen Gummis (BÉCHAMP, Chz. 17, 134), und zahlreicher Laubblätter (BRASSE, C. r. 100, 454; BROWN und MORRIS, S. 53, 604), die Enzyme einiger Mucor-Arten (MUSCULUS und GRUBER, H. 2, 181), sowie die von Penicillium glaucum (HEBEBRAND, Centr. 93, 223), Aspergillus niger (BOURQUELOT, a. a. O.; FERNBACH, Bl. B. 8, 248), und Aspergillus Oryzae (BÜSGEN, Chz. 9, 1891; COHN, Ö. 20, 332; KELLNER, MORI und NAGAOKA, H. 14, 297; CALMETTE, Chz. 16, R. 336), endlich die Enzyme von Bacillus orthobutylicus (GRIMBERT, J. ph. V, 29, 281), Granulobacter butylicum und saccharobutylicum (BEYERINCK, Centr. 93 b., 690), und jene verschiedener Vibrionen-Arten (BITTER, Centr. 87, 69; MARCANO, C. r. 95, 856).

Bei der Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Säuren wird als Endproduct Traubenzucker erhalten, und der Entdecker dieser Umwandlung, KIRCHHOFF (SCHWEIGGER's Journal, 4, 108), sowie auch VOGEL (SCHWEIGGER's Journal 5, 80), und später BIOT und PERSOZ (Mém. 13, 437), betrachteten sie einfach als Addition eines Molecüles Wasser gemäss der Gleichung

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6,$$

und liessen dieses Wasser entweder unmittelbar an die Stärke, oder an das zunächst aus dieser entstandene Dextrin antreten. Die Ansicht von BIOT und PERSOZ blieb allgemein in Geltung, bis MUSCULUS (C. r. 50, 785) die Theorie aufstellte, die Stärke zerfalle gleichzeitig in Dextrin und Glykose, und ersteres sei nicht mehr fähig, sich weiter umzusetzen; die von ihm vorausberechneten constanten Mengenverhältnisse treffen jedoch in Wirklichkeit nicht zu, da die Stärke, die Concentration, und die Einwirkungsdauer der Säure von maassgebendem Einflusse ist, und ebenso wenig erweisen sich die Dextrine als durch Säuren unveränderlich (PAYEN, C. r. 53, 1217 und A. ch. IV, 4, 286 und 7, 382; PHILIPP, F. 6, 471; SCHWARZER, J. pr. II, 1, 212; SALOMON, J. pr. II, 29, 43). Dass ferner die Säuren zunächst nicht Dextrin und Traubenzucker, sondern Dextrin und Maltose liefern, zeigte schon DUBRUNFAUT (A. ch. IV, 21, 178), und die Richtigkeit dieser, lange Zeit hindurch vergessenen oder für irrthümlich gehaltenen Beobachtung, wurde von MUSCULUS und GRUBER (H. 2, 182; C. r. 86, 1549), MUSCULUS und MERING (H. 2, 408), und MUSCULUS (J. pr. II, 28, 496), neuerdings erwiesen. Dass FLOURENS

(C. r. 110, 1204) und SALOMON (J. pr. II, 29, 43; N. Z. 11, 147) keine Maltose aufzufinden vermochten, rührt nach LINTNER (Z. ang. 1892, 329) und EFFRONT (Mon. IV, 1, 513) wahrscheinlich daher, dass dieselbe nur vorübergehend auftritt, und sich rasch weiter in Traubenzucker verwandelt; da aber nach SIEBEN (Z. 34, 837), sowie nach WEBER und MACPHERSON (Am. 17, 312), die im Grossen mittelst Säure hergestellten Stärkesyrupe 15 bis 20 Proc., ja 22 bis 48 Proc. Maltose aufweisen sollen, so scheint es offenbar doch Umstände zu geben, die eine dauernde Erhaltung dieser Zuckerart ermöglichen. Ueber Natur und Beschaffenheit der sogen. Säure-Dextrine herrscht nicht mehr Klarheit als über jene der durch Diastase gebildeten, um so mehr, als sie theils Producte der Hydrolyse, theils solche der Reversion zu sein scheinen (LINTNER, a. a. O.; EFFRONT, a. a. O.). Das Auftreten einer grösseren Reihe dextrinartiger Zwischenproducte ist nach SALOMON (a. a. O.) nicht wahrscheinlich, und FLOURENS (C. r. 110, 1204) sowie ULLIK (Centr. 92, 433) nehmen sogar nur ein einziges Dextrin an, identisch mit jenem Amylodextrin von $\alpha_D$ = etwa + 200°, das beim Erwärmen von Stärke mit Salicylsäure, oder mit Essigsäure unter Druck entsteht (SCHULZE, J. pr. II, 28, 311; BAUDRY und DELTOUR, Chz. 17, R. 42); die widersprechende Angabe SOXHLET's (Ö. 13, 439; Centr. 84, 408), über die Existenz einer Reihe langsam vergährender, durch Pankreatin nicht verzuckerbarer, und daher von den „diastatischen" vollständig verschiedener „Säure-Dextrine", soll sich dahin erledigen, dass die von diesem Forscher untersuchten Dextrine wesentlich Rückbildungsproducte waren (LINTNER, a. a. O.). MUSCULUS (C. r. 75, 857; Bl. II, 22, 26; J. pr. II, 28, 496), sowie MUSCULUS und MEYER (H. 5, 412), halten jedoch am Vorhandensein mehrerer Dextrine fest, die annähernd gleich stark reduciren, aber ein verschiedenes Verhalten gegen Diastase, und ein verschiedenes Rotations- und Diffusions-Vermögen zeigen sollen. LINTNER gelangt in seinen neueren Arbeiten zur Ansicht, dass der Abbau der Stärke durch Säuren wesentlich analog wie der durch Diastase verlaufe (s. oben), und in wenigen bestimmten Zwischenstufen zu einer kleinen Anzahl von Dextrinen, zur Isomaltose, und schliesslich zur Maltose, bezw. zum Traubenzucker führe; SCHEIBLER und MITTELMEIER schreiben indess ihrer abweichenden Anschauung (s. oben) auch für die Einwirkung der Säuren auf Stärke Gültigkeit zu. Jedenfalls dürfte der Isomaltose, als Vorstufe der Maltose und des Traubenzuckers, sowie vielleicht als Rückbildungsproduct, eine

grössere Bedeutung zukommen, und es scheint nicht unmöglich, dass z. B. der, als Maltose angesprochene Bestandtheil der Stärkesyrupe (s. oben), ganz oder zum Theile Isomaltose gewesen ist.

Wie aus Stärke, so kann auch aus allen Dextrinen und aus Isomaltose Maltose gewonnen werden, und zwar sowohl durch Diastase, als auch durch die Enzyme mehrerer Hefenarten, z. B. Saccharomyces pastorianus und S. ellipsoïdeus, nicht aber S. cerevisiae (LINTNER, Chz. 16, R. 15; LINTNER und DÜLL, Z. ang. 1892, 263; SCHIFFERER, N. Z. 29, 167; BROWN und MORRIS, A. 231, 73; MORITZ, Centr. 91 b., 324). Maltose entsteht ferner (neben Isomaltose und Traubenzucker) aus dem Glykogen der Leber und der Muskeln, unter dem Einflusse der Diastase (MUSCULUS und MERING, H. 2, 413; 4, 93), des Ptyalins (NASSE, Pf. 14, 473; KÜLZ, Pf. 24, 81; KÜLZ und VOGEL, Biol. 31, 108; SCHIERBECK, Centr. 93, 745), und des Pankreatins (KÜLZ und VOGEL, a. a. O.; MUSCULUS und MERING, a. a. O.; BÉCHAMP, C. r. 92, 142). Zweifelhaft ist der Uebergang des Glykogens zu Maltose in der todtenstarren Leber, sowie unter dem Einflusse verdünnter Säuren (MUSCULUS und MERING, a. a. O.; B. 12, 700); durch Erwärmen mit verdünnter Oxalsäure unter Druck erhielt wenigstens CREMER (Biol. 31, 181) allein Isomaltose.

Darstellung. Zur Darstellung der Maltose rührt man, nach HERZFELD (N. Z. 3, 150; A. 220, 200), 500 g Stärke mit 500 g Wasser von 30° an, fügt langsam 4 Liter kochendes Wasser bei, kühlt den Kleister auf 60° ab, und setzt hierauf den Malzauszug zu, welchen man durch Digeriren von 100 g Darrmalz mit 500 g Wasser bei 30 bis 40° bereitet. Nach zweistündiger Einwirkung, während derer die Temperatur genau auf 60° zu erhalten ist, filtrirt man, concentrirt das Filtrat auf 3/4 Liter, und setzt soviel 87proc. Alkohol zu, dass der Alkoholgehalt der ganzen Lösung 60 bis 70 Proc. beträgt; nach 24stündigem Stehen in einem verschlossenen Gefässe giesst man dieselbe vom ausgeschiedenen syrupösen Dextrine ab, entfernt den Alkohol durch Destillation, dampft zum dünnen Syrup ein, und kocht diesen am Rückflusskühler wiederholt mit 1 Liter 87- bis 90procentigem Alkohol aus, wobei nur die Maltose gelöst wird. Die erkaltete Lösung lässt man 24 Stunden in einem geschlossenen Gefässe stehen, wobei sich unreines Product abscheidet, filtrirt dann von diesem ab, concentrirt zum Syrup, und lässt den restlichen Alkohol bei 20 bis 25° langsam verdunsten; man erhält so Maltose in weissen Warzen, oder als feines krystallinisches

Pulver, das man aus 85 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Rührt man in den Syrup einige fertige Maltosekrystalle ein, und lässt ihn in dünner Schicht, z. B. auf flachen Porcellantellern stehen, so ist bei öfterem Umrühren schon nach acht Tagen die ganze Masse fest; man reibt sie dann mit Methylalkohol zu einem dünnen Brei an, presst diesen ab, und krystallisirt den Rückstand so oft aus starkem Aethylalkohol um, bis die wässerige Lösung des Zuckers völlig farblos erscheint.

Nach SOXHLET (J. pr. II, 21, 276) reibt man 2 kg Stärke mit 9 Litern Wasser kalt an, verkleistert im Wasserbade, und setzt, sobald die Temperatur auf 60 bis 65° gesunken ist, den bei 40° bereiteten Auszug von 120 bis 140 g lufttrockenem Malze zu; das Gemenge bleibt eine Stunde bei 60° stehen, wird dann zum Kochen erhitzt, heiss filtrirt, und das Filtrat in flachen Schalen zum Syrup verdunstet. Den ganzen Syrup kocht man mehrmals mit 90 procentigem, und zuletzt einen Theil desselben mit absolutem Alkohol aus, und verdampft den letzteren Auszug zum dünnen Syrup, worauf sich bald unreine Maltose krystallinisch ausscheidet. Die Auszüge mit 90 procentigem Alkohol werden stark eingekocht, und nach dem Erkalten wird die vorher erhaltene Maltose in dieselben eingerührt; nach drei bis fünf Tagen ist die Lösung zu einem steifen Brei erstarrt, den man mit Methylalkohol anreibt, wiederholt mit Methylalkohol wäscht, und abpresst. — Hat man einen Schüttelapparat zur Verfügung, so kann man, nach HERZFELD, schon durch einstündiges Schütteln der mit etwas fester Maltose versetzten syrupdicken Lösung eine reichliche Abscheidung von Krystallen erzielen.

Zur weiteren Reinigung löst man je 100 g trocken gepresster Maltose in 30 ccm heissem Wasser, erhitzt mit 260 ccm 90 procentigem Alkohol zum Kochen, und filtrirt, oder man löst je 100 g derselben Maltose in 24 ccm siedendem Wasser, setzt 600 ccm Methylalkohol zu, kocht auf, filtrirt, und lässt erkalten.

Nach CUISINIER (S. ind. 29, 102) vertheilt man 50 g reinste, neutral reagirende Stärke in 200 ccm Wasser von 40°, giesst unter Umrühren und in continuirlichem Strahle 700 ccm siedendes Wasser hinzu, und kühlt den Kleister, der völlig gleichmässig, knotenfrei, durchscheinend, und nicht opalisirend sein muss, sogleich auf 50° ab. Man setzt nunmehr 50 ccm einer frischen klaren Infusion zu, die durch mässiges Abpressen besten, vier Tage mit 4 Thln. Wasser eingequellten Grünmalzes zwischen doppelter Leinwand erhalten, und durch Filtrirpapier filtrirt

wurde; die ohnehin sehr rasch eintretende Verflüssigung beschleunigt man durch Umschütteln, füllt nach einigen Minuten zu 1 Liter auf, giebt 1 g Chloroform zu, und lässt nun bei 50° stehen, bis das specifische Gewicht der Lösung auf eingetretene vollständige Verzuckerung deutet. Die von einem feinen Niederschlage sorgfältig abfiltrirte Flüssigkeit wird siedend mit reiner Blutkohle behandelt, und im Vacuum zum Syrup eingedickt, in den man einige Krystalle fester Maltose einrührt; die ganze Masse erhärtet sehr rasch, und wird durch Abpressen und Umkrystallisiren völlig gereinigt.

### 2. Physikalische Eigenschaften.

Die Maltose hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche auch ihre Moleculargrösse richtig ausdrückt (BROWN und MORRIS, N. 57, 196; EKSTRAND und MAUZELIUS, Chz. 13, R. 217; EYKMAN, Z. Ph. 2, 966). Das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ krystallisirt in weissen Warzen, oder feinen weissen Nadeln, die aus sehr spitz zulaufenden Prismen bestehen, und etwas süsser als Milchzucker schmecken. Das Krystallwasser wird im Exsiccator wochenlang festgehalten, und im Vacuum erst bei 100 bis 105° abgegeben; an der Luft entweicht es erst bei 100 bis 110°, jedoch schon unter beginnender Zersetzung und Bräunung des Zuckers (OST, B. 24, 1634; STINGL und MORAWSKI, M. 7, 188; MILLER, Centr. 94 b., 116). Die wasserfreie Maltose hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist glasig, amorph und so hygroskopisch wie Chlorcalcium; nach LOBRY DE BRYN und VAN LEENT erhält man durch Erwärmen des Hydrates im Vacuum auf 105°, in einer Platinschale auf 130 bis 135°, oder durch Behandeln mit absolutem Alkohol, stets nur diese eine Form des Anhydrides, das stets die nämliche normale Drehung zeigt (s. unten), und beim Liegen an der Luft wieder in das Hydrat übergeht (Centr. 94 b., 740).

In Wasser, Weingeist, Alkohol und Methylalkohol ist die krystallisirte Maltose leicht löslich, in hochprocentigem Alkohol jedoch schwerer wie der Traubenzucker (in heissem Alkohol von 95 Proc. z. B. zu nur 5 Proc.); ihr specifisches Gewicht ist nach CUISINIER (S. ind. 29, 102) 1,61. Für wässerige Lösungen von 1,8277, 3,6554, 5,4831 und 7,3108 Proc. Maltosegehalt fand CUISINIER die Dichten 1,0069, 1,0140, 1,0212, und 1,0285, und die Dichte der bei 15,5° gesättigten Lösung, die in 100 ccm 6,0655 g wasserfreie Maltose enthält, beträgt nach BROWN und

HERON 1,01992 (A. 199, 201). SALOMON (J. pr. II, 28, 82) giebt für wässerige Lösungen von 1 bis 40 g Maltoseanhydrid zu 100 ccm, folgende specifische Gewichte (bei $t = 17{,}5^0$) an:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 . . . | 1,00393 | 7 . . . | 1,02733 | 25 . . . | 1,09650 |
| 2 . . . | 1,00785 | 8 . . . | 1,03122 | 30 . . . | 1,11550 |
| 3 . . . | 1,01177 | 9 . . . | 1,03515 | 35 . . . | 1,13440 |
| 4 . . . | 1,01568 | 10 . . . | 1,03900 | 40 . . . | 1,15320 |
| 5 . . . | 1,01953 | 15 . . . | 1,05827 | | |
| 6 . . . | 1,02340 | 20 . . . | 1,07740 | | |

Maltose ist ausserordentlich leicht diffundirbar (CUISINIER, S. ind. 23, 325), und besitzt ein grosses Lösungsvermögen für zahlreiche anorganische und organische Verbindungen; 100 g Maltoselösung von 10, 20, 30, 40, 50 Proc. nehmen bei 15° C. 363,63, 185,40, 119,90, 78,35, 46,17 g Aceton auf, bei 25° C. 348,09 181,17, 115,99, 74,73, 42,95, und bei 35° C. 342,03, 176,86, 112,37, 70,53, 39,82 (KRUG, Centr. 92 b., 159).

Die Verbrennungswärme der krystallisirten Maltose beträgt bei constantem Volum 3721,8 cal. für 1 g und 1339,8 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 1339,8 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 616,2 Cal.; für wasserfreie Maltose fanden STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) die betreffenden Zahlen 3949,3, 1350,7, 1350,7, und 536,3. Die Aufnahme des Krystallwassers ist von einer Wärmetönung von + 10,9 Cal. begleitet. — Aeltere, von RECHENBERG (J. pr. II, 22, 1) ermittelte Werthe sind ungenau.

Ueber das specifische Drehungsvermögen liegen folgende Angaben vor:

$\alpha_j = + 156{,}1^0$ (YOSHIDA, N. 43, 29)
$\alpha_j = + 154{,}0^0$ (O'SULLIVAN, Bl. II, 32, 493)
$\alpha_j = + 153{,}1^0$ (BROWN und HERON, A. 199, 201)
$\alpha_D = + 151{,}0^0$ (SCHIFFERER, N. Z. 29, 167)
$\alpha_D = + 150{,}4^0$ (BROWN und HERON, a. a. O.)
$\alpha_D = + 150{,}0^0$ (MUSCULUS und GRUBER, C. r. 86, 1549)
$\alpha_D = + 150{,}0^0$ (SUNDWIK, H. 5, 427)
$\alpha_D = + 149{,}8^0$ (DUBRUNFAUT, A. ch. III, 21, 178)
$\alpha_D = + 149{,}5^0$ (SCHULZE, B. 7, 1049)
$\alpha_D = + 149{,}0^0$ (MUSCULUS, H. 2, 182)
$\alpha_D = + 148{,}4^0$ (KÜLZ, B. 14, 365)
$\alpha_D = + 140{,}6^0$ (HERZFELD, A. 220, 212)
$\alpha_D = + 139{,}3^0$ (MEISSL und SOXHLET, J. pr. II, 21, 276)

$\alpha_D = + 138,9^0$ (STEINER, N. 43, 54)
$\alpha_D = + 138,2^0$ (YOSHIDA, a. a. O.)
$\alpha_D = + 138,1^0$ (LANDOLT, B. 21, 196)
$\alpha_D = + 136,9^0$ (HAMMERSCHMIDT, Z. 40, 939)
$\alpha_D = + 136,99^0$ (HERZFELD, Z. 45, 234)
$\alpha_D = + 136,4^0$ (EFFRONT, Mon. 1887, 513).

Die erheblichen Differenzen dieser Werthe dürften, abgesehen von der Schwierigkeit vollständiger Reinigung bezw. Entwässerung der Präparate, hauptsächlich darin begründet sein, dass die Rotation von der Concentration, und in viel merklicherem Grade von der Temperatur beeinflusst wird. Bezeichnet man mit $p$ die gelösten Gewichtsprocente wasserfreier Maltose, und mit $t$ die Temperatur, so ist nach MEISSL (J. pr. II, 25, 114), für $p = 5$ bis 35, und $t = 15$ bis $35^0$, $\alpha_D = 140,375 - 0,01837\,p - 0,095\,t$; setzt man $p = 100$, so ergiebt sich demnach für Maltoseanhydrid bei $17,5^0$ $\alpha_D = + 136,9^0$, und für je $10^0$ Temperaturzunahme sinkt $\alpha_D$ um etwa $1,5^0$.

An einer wässerigen Lösung von 11,290 g zu 100 g, beobachtete HERZFELD (B. 28, 441; Z. 45, 254) für $d_4^{20} = 1,044$, und bei Auerlicht mit Chromatauslöschung, die Drehung $\alpha_D^{20} = +136,99^0$; am LIPPICH'schen Apparat ergab sich, für Natriumlicht, in Kreisgraden $\alpha = 32,6$, also $\alpha_D{}_4^{20} = + 138,29^0$, so dass demnach ein Kreisgrad $= 0,347^0$ Ventzke zu setzen ist.

Frisch dargestellte Maltoselösungen zeigen, wie schon DUBRUNFAUT bemerkte, und SOXHLET bestätigte, Multirotation, und zwar sogen. Halbrotation, welche aber innerhalb einiger Stunden in die normale Drehung übergeht. MEISSL (a. a. O.) beobachtete z. B., für $c = 15,6$ bis 19,4, 5 Minuten nach dem Lösen $\alpha_D = + 122,4^0$, nach 1 Stunde $\alpha_D = + 126,9^0$, nach 4 Stunden $\alpha_D = + 133,3^0$, nach 8 Stunden $\alpha_D = + 137,9^0$, und nach 24 Stunden $\alpha_D = + 138,3^0$. Nach PARCUS und TOLLENS (A. 257, 173) zeigte eine Lösung von 1,9074 g Maltoseanhydrid zu 20 ccm 8 Minuten nach der Herstellung $\alpha_D = + 119,36^0$, nach 15 Minuten $+ 121,01^0$, nach 30 Minuten $+ 123,35^0$, nach 1 Stunde $+ 128,07^0$, nach 2 Stunden $+ 132,97^0$, nach 5 Stunden $+ 136,52^0$, und nach 24 Stunden constant $+ 136,96^0$, und für das Hydrat betrug die anfängliche Drehung $+ 113$ bis $115^0$, die schliessliche $+ 130^0$. HAMMERSCHMIDT (Z. 40, 939) fand für Lösungen von 1,9074, 1,8391, und 1,9608 g zu 20 ccm als Anfangszustand $\alpha_D = + 116,0$, $+ 120,9$, und $117,7^0$, und als Endzustand $\alpha_D = + 136,96$, $+ 136,87$, und $+ 136,75^0$. Merkwür-

digerweise tritt in ammoniakalischer Lösung auch diese Halbrotation nicht hervor (SCHULZE und TOLLENS, A. 271, 219; Z. 42, 750): eine Lösung von 2 g Maltose-Hydrat zu 20 ccm Wasser zeigte 6 Minuten nach der Herstellung $\alpha_D = + 95,83^\circ$, und nach 20 Stunden $+ 129,38^\circ$, eine solche in 0,1 procentigem Ammoniakwasser aber schon nach 7 Minuten $\alpha_D = + 129,42^\circ$.

Dass bei Einwirkung von Diastase auf kalten Stärkekleister die Maltose im Zustande der Halbrotation ($\alpha_j = + 133^\circ$) abgeschieden wird, ist bereits weiter oben erwähnt worden (BROWN und MORRIS, N. 71, 123).

Löst man Maltosehydrat in concentrirtem Ammoniak (spec. Gew. 0,924), so findet man nach 10 Minuten $\alpha_D = + 126,1^\circ$, nach $7^1/_2$ Stunden $\alpha_D = + 123,9^\circ$, und nach 24 Stunden $\alpha_D = + 118,1^\circ$, demnach kleinere Werthe als in rein wässeriger Lösung (SCHULZE und TOLLENS, a. a. O.). Kali und Natron sollen, so lange nicht chemische Einwirkung auf die Maltose stattfindet, deren Drehung nicht verändern (ULLIK, Centr. 92, 433); durch Bleiessig wird sie aber stark herabgedrückt (KJELDAHL, Ö. 10, 881).

LOMMEL hat angegeben, dass „Malzzucker“ in wässeriger Lösung Fluorescenz zeige; bei reiner Maltose findet dies jedenfalls nicht statt.

### 3. Verhalten beim Erhitzen und bei der trockenen Destillation.

Gegen höhere Wärmegrade ist die Maltose sehr empfindlich, und beginnt sich schon bei 100 bis 110° unter Bräunung zu zersetzen; bei der trockenen Destillation liefert sie, wie es scheint, die nämlichen Producte wie der Traubenzucker.

Beim Rösten des Malzes im Grossen soll aus der Maltose, neben Furfurol, Methylalkohol und Essigsäure, ein eigenthümlicher Körper entstehen, das Maltol $C_6H_6O_3$ (BRAND, B. 27, 806). Bisher liegt indessen kein Beweis dafür vor, dass wirklich die Maltose die Muttersubstanz dieses Stoffes ist, den man nach KILIANI und BAZLEN (B. 27, 3115) vermuthlich als eine Methyl-Pyromekonsäure zu betrachten hat; er ist von phenolartiger Natur, und giebt mit Eisenchlorid genau die nämliche Reaction wie die Salicylsäure, was namentlich in analytischer Hinsicht zu beachten ist.

### 4. Verhalten gegen Reagentien.

Wasser. Bei längerem Erhitzen ihrer neutralen wässerigen Lösung, besonders unter höherem Drucke, wird die Maltose leicht unter Bräunung zersetzt, wobei Furfurol, Säuren, und nicht oder kaum reducirende Stoffe unbekannter Natur entstehen; beim Erwärmen in saurer Lösung ist die Maltose jedoch beständiger (FRANCKE, Ö. 11, 622; MAERCKER und MORGEN, D. Z. 11, 801). Die vermeintliche „invertirende" Wirkung verdünnten Glycerins auf Maltose (DONATH, J. pr. II, 49, 546), dürfte wohl, wie beim Rohrzucker, allein dem in der Lösung enthaltenen Wasser zuzuschreiben sein.

Oxydationsmittel. Den meisten kräftigen Oxydationsmitteln gegenüber verhält sich die Maltose ebenso wie der Traubenzucker. Kaliumchromat in verdünnter schwefelsaurer Lösung liefert viel Furfurol (CROSS und BEVAN, B. 26, 30 und 2522), Kupferoxydhydrat, besonders in alkalischer Lösung, wirkt rasch und kräftig oxydirend, und giebt aus Maltose die nämlichen Producte wie aus d-Glykose (HABERMANN und HÖNIG, M. 5, 208). FEHLING'sche Lösung wird energisch reducirt, und zwar leichter als durch Milchzucker (URECH, B. 18, 3058); die Maltose zeigt dabei dasselbe merkwürdige Verhalten wie dieser letztere, d. h. die, nach völlig vollendeter Reaction schwach mit Salzsäure angesäuerte Lösung, reducirt von Neuem, und zwar etwa halb so stark wie anfänglich (HERZFELD, A. 220, 200; Z. 33, 55).

Halogene. Durch gelinde Einwirkung von Brom auf Maltose erhält man nach FISCHER und MEYER (B. 22, 1941) die Maltobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$, welche der Laktobionsäure analog ist, und genau ebenso dargestellt und gereinigt wird wie diese. Aus dem Bleisalze abgeschieden, und im Vacuum verdunstet, stellt sie einen farblosen, stark sauren Syrup dar, der in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich ist, nicht reducirend wirkt, und bei einstündigem Kochen mit 5 Thln. fünfprocentiger Schwefelsäure am Wasserbade, glatt in Traubenzucker und d-Glykonsäure zerfällt. Das Kalksalz $(C_{12}H_{21}O_{12})_2 . Ca$ ist undeutlich krystallinisch, und löst sich leicht in Wasser; Bleiessig fällt beim Erwärmen ein schwer lösliches Bleisalz. — Isomer mit der Maltobionsäure scheint die Glykosido-Glykonsäure von FISCHER und BEENSCH (B. 27, 2484) zu sein (s. diese).

Bei energischer Behandlung der Maltose mit Chlor und Silberoxyd, oder Brom und Silberoxyd, entsteht d-Glykonsäure und d-Zuckersäure (YOSHIDA, N. 43, 29; HERZFELD, a. a. O.).

Alkalien. Lässt man Maltose mit starker Ammoniaklösung längere Zeit stehen, so tritt schon nach einigen Tagen Gelbfärbung und Zersetzung ein (SCHULZE und TOLLENS, A. 271. 219). Sehr rasch und leicht erfolgt Bräunung und tieferer Zerfall beim Erwärmen mit Alkalien, wobei viel Milchsäure gebildet wird (NENCKI und SIEBER, J. pr. II, 24, 503); besonders energisch geht diese Umwandlung im Sonnenlichte vor sich, und neben Kohlensäure und Ameisensäure entstehen dabei bis 50 Proc. des Zuckergewichtes an Milchsäure, die ein Gemenge von d-Milchsäure und inactiver Milchsäure zu sein scheint (DUCLAUX, Centr. 94, 169). Erwärmt man Maltose in wässeriger Lösung mit Magnesia, so wird sie unter Säurebildung zersetzt (HERZFELD, A. 220, 200). Beim Kochen von Maltoselösung mit Kalkmilch oder Kalkhydrat wird Iso- oder Maltosaccharin in erheblicher Menge abgespalten (DUBRUNFAUT, Mon. 1882, 520; CUISINIER, S. ind. 19, 244); gewöhnliches Saccharin, oder andere isomere Saccharine wurden bei dieser Reaction nicht beobachtet.

Schwefelsäure und Salzsäure, u. s. f.; Inversion der Maltose. Durch andauernde Einwirkung heisser verdünnter Mineralsäuren wird die Maltose invertirt, und zwar schwieriger als Rohzucker, jedoch leichter als Milchzucker (MEISSL, J. pr. II, 25, 114). Am besten kocht man eine Lösung von 1 g Maltose in 100 ccm Wasser mit 5 ccm rauchender Salzsäure oder dreiprocentiger Schwefelsäure 3 Stunden am Wasserbade, wobei man nur Traubenzucker, und zwar 98,6 Proc. der theoretischen Menge erhält (MEISSL, F. 22, 115). Die Rotation der invertirten Maltose beträgt $\alpha_D = + 54{,}71^0$ (KANONNIKOFF, Centr. 91 b., 851); ihre Bildung aus Maltose geschieht unter positiver Wärmetönung von + 3,3 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305).

Lässt man einprocentige Schwefelsäure auf 5 procentige Maltoselösung bei 70 bis 90° durch 53 Stunden einwirken, so erfolgt keine Inversion (BROWN und HERON, A. 199, 201; HERZFELD, A. 220, 200), ebenso wenig auch, wenn man $^1/_2$- bis 1 procentige Maltoselösung mit 0,2 Proc. Salzsäure 36 Stunden bei 38° stehen lässt (BOURQUELOT, C. r. 97, 1000). Beim Erhitzen mit 0,2 Proc. Salzsäure oder 1 Proc. Oxalsäure auf 100 bezw. 110° tritt Inversion und theilweise Zerstörung ein, die äquivalente Menge Milchsäure wirkte aber bei 110° nicht (BOURQUELOT, a. a. O.), und

auch kochende 5- bis 10 procentige Weinsäurelösung invertirt binnen 3 Stunden höchstens zur Hälfte (MEISSL, J. pr. II, 25, 114). Kohlensäure ruft, nach BOURQUELOT, selbst unter 6 Atm. Druck bei 100° keine Veränderung hervor.

Durch die in den keimenden Getreidearten und in vielen Laubblättern vorkommenden Diastasen wird die Maltose nicht invertirt (HANSEN, Centr. 88, 1391; DASTRE, C. r. 96, 932; BOURQUELOT, C. r. 97, 1000; BROWN und MORRIS, S. 53, 604; BEYERINCK, Centr. 89 b., 461); bei sehr hoher Concentration sollen jedoch, unter nicht näher bekannten Umständen, Ausnahmen vorkommen (EFFRONT, Mon. IV, 1, 513). Das Emulsin, das reine Invertin von Aspergillus niger, sowie das reine Invertin der Hefe invertirt die Maltose ebenfalls nicht, doch soll die Hefe selbst Maltose in wässeriger, mit etwas Chloroform versetzter Lösung (in welcher keine Gährung eintritt), direct in Glykose zu verwandeln vermögen (BOURQUELOT, B. 20, R. 293). Wie FISCHER nachwies (B. 27, 2988), lässt sich in der That aus trockener Hefe ein Auszug bereiten, der nicht allein den Rohrzucker spaltet, sondern auch die Maltose, obwohl das isolirte reine Invertin diese nicht hydrolysirt; es beruht dies, wie FISCHER sogleich vermuthete, und bald darauf auch experimentell zu zeigen vermochte, darauf, dass die Hefe zwei Enzyme, das Hefeninvertin und eine Hefen-Glykase enthält. Im wässerigen Auszuge der frischen Hefe ist nur Invertin vorhanden, welches, wie auch schon HANSEN fand (a. a. O.), die Maltose nicht im Geringsten verändert (B. 27, 3479). Zu ähnlichen Schlüssen kamen auch LINTNER (Chz. 19, R. 6), FERNBACH (Bl. B. 8, 248), und RÖHMANN (B. 27, 3251); auch nach diesem Forscher führt die Hefe neben dem eigentlichen Invertin noch eine Glykase (oder Maltase), welche Maltose mit Leichtigkeit hydrolysirt, und durch Fällung mit Alkohol isolirt werden kann, besonders aus jenen Hefenarten, die nur Maltose vergähren, Saccharose aber nicht. Inversion der Maltose bewirken ferner noch: die gemischten (nicht einheitlichen) Enzyme des keimenden Maises (VAN LAER, Bl. B. 7, 138 und 143), des Penicillium glaucum und Aspergillus niger (BOURQUELOT, C. r. 117, 826), und des Aspergillus oryzae (ATKINSON; KELLNER und MORI, H. 14, 297, und Chz. 19, 97; CALMETTE, Chz. 16, R. 336), nicht aber die des Bacillus caucasicus (BEYERINCK, Centr. 89 b., 461).

Ptyalin und Pankreatin führen die Maltose bei längerer Einwirkung in Traubenzucker über (MERING, H. 5, 185; BROWN

und HERON, A. 204, 228), ebenso vermuthlich ein in der Leber vorhandenes Enzym (NASSE, Centr. 90 b., 524); sehr leicht und rasch bewirken diese Umwandlung die Enzyme der Darmschleimhaut (BOURQUELOT, C. r. 97, 1000), des Secretes der PEYER'schen Drüsen (BROWN und HERON, a. a. O.), und des Blutserums sowie der Lymphe (BIAL, Pf. 52, 137; 53, 157; 54, 72). Nach RÖHMANN (B. 27, 3251) enthält auch das Blutserum neben diastatischem Enzym sehr viel einer Glykase, während der Darmsaft der Speichel, und der Pankreas nur geringe Mengen der letzteren aufweisen.

Kocht man Maltose andauernd mit verdünnten Säuren, so entweichen Ameisensäure, Lävulinsäure, und andere Säuren, und es wird Humussubstanz abgeschieden; durch rückfliessendes Kochen von 10,5 g Maltose mit 50 ccm Salzsäure (4,87 g HCl enthaltend) während 17 Stunden am Wasserbade, erhielten CONRAD und GUTHZEIT (B. 19, 2849) 1,34 g Humus, von 65,2 Proc. Kohlenstoff- und 4,35 Proc. Wasserstoff-Gehalt. — Bei kurzem Kochen mit zwei- bis fünfprocentiger Essigsäure und Citronensäure soll, nach PAVY, die Maltose in ähnlicher Weise umgewandelt werden wie der Milchzucker (siehe oben).

Salpetersäure. Die Oxydation der Maltose mit Salpetersäure liefert, ebenso wie die des Traubenzuckers, d-Zuckersäure (YOSHIDA, a. a. O.).

### 5. Gährung.

Alkoholische Gährung. Durch Bierhefe wird Maltose, besonders in Gegenwart von Nährlösung, fast ebenso leicht und schnell vergohren wie Traubenzucker (HERZFELD, A. 220, 210; KJELDAHL, Ö., 10, 878); SIEBEN erhielt aus 100 Thln. Maltosehydrat 47,18 Thle. Alkohol (Z. 34, 837), und nach JODLBAUER geben 100 Thle. krystallisirter bezw. wasserfreier Maltose 48,37 bezw. 51,08 Thle. Alkohol, 46,59 bezw. 49,04 Thle. Kohlensäure, 3,74 bezw. 3,95 Thle. Bernsteinsäure und Glycerin, und 0,90 bezw. 0,85 Thle. anderer Producte (Z. 38, 344). Da die Maltose weder durch reines Invertin noch durch feuchte Hefe in Gegenwart von Chloroform verändert wird, und eine primäre Spaltung derselben auch nach vollendeter theilweiser Vergährung nicht nachweisbar ist (MORRIS, N. 71, 196), so muss man annehmen, dass die Bierhefe sie direct vergährt (HANSEN, Centr. 88, 1391; DASTRE, C. r. 96, 932; DÜNNENBERGER, Centr. 88, 667; MERING, H. 5, 196; DONATH, Chz. 15, 598), oder, wie O'SULLIVAN (N. Z. 30, 185) und

Amthor (H. 12, 558) dies umschreiben, Hydrolyse und Vergährung in einem bewirkt. Fischer nimmt dagegen vorherige Inversion (durch die Hefen-Glykase?) an (B. 27, 2988). Durch gewöhnliche Weinhefe wird die Maltose nach Beyerinck nicht vergohren (Centr. 89 b., 461), nach Martinand (C. r. 107, 745) zuweilen theilweise, jedoch nur schwierig und langsam.

Von im Zustande der Reincultur untersuchten Hefen vergähren Hansen's Saccharomyces cerevisiae, S. pastorianus 1 bis 3, und S. ellipsoïdeus 1 bis 2, die Maltose leicht und vollständig, desgleichen sämmtliche von Fischer und Thierfelder (B. 27, 2031) geprüfte Species, ausser Nr. 7, Nr. 8 und Nr. 12; ferner vergähren die Maltose noch: S. ilicis und S. aquifolii (Schjerning), S. Vordermannii (Went und Prinsen-Geerligs, D. Z. 19, 1043), die sogen. chinesische Hefe (Calmette, Chz. 16, 336), Schizosaccharomyces octosporus (Beyerinck, Chz. 18, R. 205), S. Pombe (Delbrück, Chz. 19, 346), und wahrscheinlich auch S. pyriformis (Ward, Centr. 92 b., 296) und die Hefe Marcano's (C. r. 108, 955). Keine Gährung rufen hervor: S. Jörgensii (Lasché, Centr. 92, 859), S. Ludwigii, S. Marxianus, S. exiguus Reess und S. niger (Marpmann, Centr. 87, 337), S. membranaefaciens (Hansen), und S. Bailii (Lindner, Centr. 94, 610).

Die gleichzeitige Vergährung von Maltose und Fruktose durch Bierhefe untersuchte Bourquelot (C. r. 100, 1404); bei 10 bis 11° vergähren beide Zuckerarten gleich rasch, bei höherer Temperatur aber wird die Fruktose viel schneller zersetzt als die Maltose, und bei 40 bis 41° bleibt die letztere nach 36 Stunden noch ganz unangegriffen; sind Fruktose und Maltose einander an Menge gleich, so vergährt erstere rascher, ist viel Maltose neben wenig Fruktose vorhanden, so verschwinden beide gleich schnell, und ist ausserdem noch viel Alkohol zugegen, so ist die Maltose früher vollständig vergohren als die Fruktose.

Unter den Schimmelpilzen setzen gleichfalls zahlreiche Arten die Maltose in alkoholische Gährung, z. B. Mucor racemosus, und einige verwandte Mucorineen (Hansen), Penicillium glaucum (? Brefeld), die sogen. Ananashefe (Kayser, Chz. 15, R. 253 und Centr. 92, 483), Monilia candida (Hansen; Bau, Chz. 16, R. 314), Monilia albicans (Linossier und Roux, C. r. 110, 868), Monilia javanica (Went und Prinsen-Geerligs, a. a. O.), und vielleicht auch Oïdium lactis (Hansen).

Von den Sprosspilzen bewirken einige Torulaceen, z. B. die sogen. Rosahefe Kramer's (Centr. 91 b., 707) leicht alkoholische

Gährung, bei anderen, von HANSEN, GRÖNLUND, SCHJERNING, ADAMETZ, KAYSER, DUCLAUX, BEYERINCK, und STECKHOFEN untersuchten, tritt eine solche nur langsam und schwierig, bei noch anderen gar nicht ein. Durch den sogen. Saccharomyces apiculatus wird Maltose nicht vergohren (HANSEN; MARTINAND, C. r. 107, 745; AMTHOR, H. 12, 558), ebensowenig durch verschiedene Mycoderma-Arten (BEYERINCK, Centr. 92, 446).

Mehrere Spaltpilze, z. B. Bacillus pastorianus und andere, erzeugen aus Maltose ebenfalls Alkohol, jedoch stets nur als Nebenproduct.

Milchsäure- und Buttersäure-Gährung. Der Milchsäure- und Buttersäure-Gährung unterliegt die Maltose sehr leicht, und zwar unter dem Einflusse aller jener Mikroorganismen. die auch den Traubenzucker und Rohrzucker vergähren. Das von PASTEUR beschriebene Milchsäureferment führt sie bei 40 bis 45° binnen fünf bis sechs Tagen fast vollständig in reine Milchsäure über (JACQUEMIN, J. ph. V, 23, 229), während der Bacillus pastorianus (VAN LAER, Centr. 92 b., 815) bei 50 bis 60° neben Milchsäure auch viel Essigsäure, wenig Ameisensäure, etwas Alkohol, und eine Spur Amylalkohol ergab. Eine von LINDNER beobachtete Cultur enthielt bei 41° fast nur Pediococcus acidi lactis, der alle übrigen Fermente überwucherte; andere Coccen gedeihen dagegen nach DELBRÜCK am besten bei 50°, während bei 40° schon die Buttersäurebacillen die Oberhand über sie gewinnen. Die Anwesenheit geeigneter Nährstoffe, besonders des Peptons, ist für den Verlauf der Milchsäuregährung der Maltose ebenfalls sehr wichtig; desgleichen erfolgt die Gährung bei einigen Fermenten im Vacuum intensiver und rascher als bei Luftzutritt (KAYSER, Centr. 95, 92).

Schleimige Gährung. Durch Leuconostoc mesenterioides wird in Maltoselösungen Milchsäure gebildet, es erfolgt jedoch keine Inversion, und der Pilz entwickelt keine Dextranhüllen (LIESENBERG und ZOPF, N. Z. 29, 361); auch Micrococcus gummosus macht Maltoselösungen zwar trübe und fadenziehend, versetzt sie aber in keine eigentliche schleimige Gährung (HOPP. Centr. 94, 161).

Oxydations-Gährung. Penicillium glaucum scheidet ein die Maltose invertirendes Enzym aus, und vergährt sie zu Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure (HEBEBRAND, Centr. 93, 223); Saccharomyces Hansenii und Sclerotinia sclerotiorum führen Maltose ebenfalls in Oxalsäure über (ZOPF, Bot. 7, 94). Bei der

Vergährung mittelst Citromyces Pfefferianus und glaber erhält man bis 50 Proc. des Zuckers an Citronensäure (WEHMER, Bot. 11, 333).

Sonstige Spaltpilzgährungen. Fast alle Spaltpilze vergähren die Maltose ebenso leicht wie den Traubenzucker, und liefern auch die nämlichen Producte. Bacillus orthobutylicus erzeugt viel Normal-Butylalkohol (GRIMBERT, Chz. 17, R. 169), kleinere Mengen dieses Alkohols erhält man jedoch auch durch Granulobacter polymyxa, einen Streptococcus, und eine Art Clostridium (BEYERINCK, Centr. 94, 963); ein nicht näher erforschter Spaltpilz ergiebt nach BEYERINCK auch viel Aethylacetat. Bacillus caucasicus vergährt die Maltose nicht (BEYERINCK, Centr. 92, 466).

Von den Leuchtbacterien vermögen Photobacterium Pflügeri und javanense die Maltose nicht in Gährung zu versetzen, wohl aber Ph. phosphorescens (BEYERINCK, Centr. 89, 81 und 91, 225; EYKMAN, Centr. 93, 104; WIJSMANN, B. 23, R. 348).

### 5. Die Verbindungen der Maltose.

Maltose-Monacetat, $C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$, entsteht beim Erwärmen von Maltose mit Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 110°, und Fällen mit Aether (YOSHIDA, N. 43, 29).

Maltose-Octacetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, erhält man beim Kochen von Maltose (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid (3 bis 4 Thln.) und trockenem Natriumacetat (1 Thl.) am Rückflusskühler (HERZFELD, N. Z. 4, 210; A. 220, 200; Z. 33, 55 u. 45, 334; ERWIG und KÖNIGS, B. 22, 2213). Es krystallisirt in harten weissen Warzen oder kleinen dünnen Säulen von schwach bitterem Geschmacke, schmilzt bei 157°, ist unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol von 90 Proc., Aether, Benzol, und Eisessig, wirkt nicht reducirend, zeigt in Benzol gelöst für $c = 0{,}1996$ die Drehung $\alpha_D = +77{,}6°$, für $c = 2$, bei Gas- bezw. Auerlicht, $\alpha_D = +76{,}54$ bezw. $75{,}68°$, in Chloroform gelöst $\alpha_D = +61{,}01$, in Alkohol gelöst $\alpha_D = +60{,}02°$, und ergiebt, in LIPPICH's Apparat bei Natriumlicht beobachtet, eine Rotation, aus der sich das Verhältniss zwischen Kreisgraden und Graden Ventzke wie 1 : 0,344 berechnet; es wird beim Verseifen völlig zersetzt, und ergiebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink kein d-Glykose-Pentacetat. — Eine, in manchen Punkten abweichende Beschreibung des Octacetates gaben LING und BAKER (N. 71, 71

und B. 28, 1019); nach diesen Forschern krystallisirt die Substanz in schönen, geschmacklosen, prismatischen Nadeln vom Schmelp. 158 bis 159°, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Essigsäure, sehr leicht löslich in Chloroform, und zeigt in alkoholischer Lösung $\alpha_D = + 59{,}31°$, und in Chloroform-Lösung $\alpha_D = + 62{,}22°$, ohne Birotation. — Die von HERZFELD (N. Z. 3, 150) beschriebene, vermeintliche zwölffach-acetylirte Maltose, erwies sich später als mit dem Maltose-Octacetate identisch.

Maltose-Benzoate. Ein Pentabenzoat vom Schmelzp. 110 bis 115° gewann SKRAUP (M. 10, 399), desgleichen ein krystallisirtes bei 120° schmelzendes Hexabenzoat, das auch KUENY beobachtete (H. 14, 330); ein Heptabenzoat vom Schmelzp. 115° erwähnt PANORMOFF (Centr. 91 b., 854).

Methyl- und Aethyl-Maltoside lassen sich nach FISCHER (N. Z. 31, 67) nicht erhalten, da sie durch Salzsäure sofort wieder zersetzt werden.

Maltose-Mercaptale entstehen zwar, krystallisiren jedoch nicht, sondern werden durch die salzsaure Lösung alsbald in die Mercaptale des Traubenzuckers übergeführt (FISCHER, B. 27, 678).

Cyanhydrin. In Berührung mit Blausäure liefert die Maltose das Nitril der Maltosecarbonsäure, welche der Milchzuckercarbonsäure völlig analog ist, und ebenso hergestellt und gereinigt wird wie diese (REINBRECHT, A. 272, 197; N. Z. 29, 274); die Säure selbst, $C_{12}H_{23}O_{11} . COOH$, ist ein farbloser Syrup, und zerfällt bei der Hydrolyse in Traubenzucker und α-Glykoheptonsäure; das Kalksalz $(C_{13}H_{23}O_{13})_2 . Ca$ bildet eine weisse amorphe Masse.

Anilido-Maltose erhielt SOROKIN (J. pr. II, 37, 306) durch Lösen von Maltose in absolut alkoholischer Anilinlösung und Fällen mit Aether, als farblosen Syrup, der zu einer glasigen Schmelze von bitterem Geschmacke eintrocknet.

Maltose-Phenylosazon. Beim anhaltenden Kochen (1½ Stunden) von Maltose mit Phenylhydrazin entsteht das Osazon der Maltose, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, das sich jedoch erst beim Erkalten abscheidet, und in schönen feinen gelben Nadeln, nicht in Aggregaten, krystallisirt. Das Maltosazon sintert bei 190 bis 193°, schmilzt rasch erhitzt unter Zersetzung bei 206°, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Wasser (in 75 Thln.

sowie in heissem Alkohol, zeigt in Eisessig gelöst Linksdrehung, und ist nicht im Stande (wie das Osazon des Milchzuckers) ein Anhydrid zu bilden (FISCHER, B. 17, 579 und 20, 821; FISCHER und TAFEL, B. 20, 2566). Mit 5 Thln. rauchender Salzsäure behandelt liefert es ein Oson, das jedoch nicht näher untersucht ist (FISCHER, B. 21, 2631 und 22, 87).

Maltose-$\gamma$-Diamidobenzoësäure,

$$C_6H_3(COOH)<^{NH}_{NH}>C_{12}H_{20}O_{10}$$

entsteht nach GRIESS und HARROW (B. 20, 281 und 2205) ebenso wie die analoge Verbindung des Traubenzuckers. Sie krystallisirt in weissen mikroskopischen Nädelchen, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, und gar nicht in Alkohol und Aether lösen, färbt sich nicht mit Eisenchlorid, wirkt nicht reducirend, und liefert Verbindungen mit Säuren und mit Basen, z. B. das amorphe weisse Baryumsalz $(C_{19}H_{25}O_{12}N_2)_2.Ba$.

Maltose-Kalium und -Natrium, $C_{12}H_{21}KO_{11}$ und $C_{12}H_{12}NaO_{11} + H_2O$, erhält man in weissen, in 35 procentigem Alkohol leicht löslichen Flocken, beim Versetzen einer kalt gesättigten Lösung von Maltose in 90 procentigem Alkohol mit concentrirter Alkalilauge oder Alkali-Alkoholaten (HERZFELD, a. a. O.).

Maltose-Calcium, -Baryum, und -Strontium, sämmtlich der Formel $C_{12}H_{20}MeO_{11} + H_2O$ entsprechend, scheiden sich beim Fällen einer wässerigen Lösung von je 1 Mol. Maltose und 1 Mol. Erdalkali-Hydrat mit Alkohol aus; sie lösen sich in Wasser, zerfallen aber bei längerer Berührung mit Wasser, und können auch nicht unverändert getrocknet werden. Die Kalkverbindung giebt beim Kochen ihrer Lösung ein dreibasisches Maltosat, das sich aber rasch unter Bräunung zersetzt. Eine Verbindung mit Magnesia lässt sich nicht darstellen (HERZFELD, A. 220, 210; Z. 33, 55).

Eisen-Maltosat, $C_{12}H_{22}O_{11}(Fe_2O_3)_2 + 2H_2O$ (?), wird nach EVERS (B. 27, 474) ganz ebenso gewonnen, wie die analoge Verbindung des Rohrzuckers, und ist eine gänzlich alkalifreie, braune, amorphe, hygroskopische Masse, die sich unterhalb 90° C. völlig klar und unverändert in Maltoselösung auflöst.

Doppelsalze mit den Chloriden der Alkalien, mit Borax, und mit anderen Salzen, liefert die Maltose nicht (HERZFELD, a. a. O.).

### 6. Nachweis und Bestimmung der Maltose.

#### a) Maltose allein.

Zum qualitativen Nachweise der Maltose sind charakteristische Methoden nicht bekannt, da fast alle ihre Reactionen, insbesondere auch die mit $\alpha$-Naphtol (MOLISCH, M. 7, 198), sowie mit Resorcin und FEHLING'scher Lösung (FISCHER und JENNINGS, B. 27, 1360), völlig jenen des Traubenzuckers und anderer reducirender Zuckerarten gleichen. Nach dem Verfahren von MAQUENNE (C. r. 112, 799) erhält man aus 1 g Maltose, bezw. invertirter Maltose, 0,11 bezw. 0,55 g Osazon.

Die quantitative Bestimmung der Maltose kann nach der Gährungs-Methode JODLBAUER's geschehen (Z. 38, 308), wobei eine Gährdauer von 20 Stunden erforderlich ist. — Auf optischem Wege lässt sich der Gehalt einer Maltoselösung in Procenten wasserfreier Maltose bei $t^0$ aus der Formel

$$P = \frac{A}{2\,B} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4\,B^2} - \frac{100\,a}{B.l.d}}$$

berechnen, in der die Constanten $A = 140{,}375 - 0{,}095\,t$ und $B = 0{,}01837$ sind, $l$ die Länge des Beobachtungsrohres, und $d$ die Dichte, bezogen auf Wasser von 4° C., bedeuten. Die Concentration $c$, d. i. die Gramme wasserfreier Maltose in 100 ccm Lösung, findet man bis auf $\pm$ 0,05 g genau, wenn man die bei 17,5° abgelesene Drehung mit 0,362 multiplicirt (MEISSL, J. pr. II, 25, 114).

Die Bestimmung mittelst FEHLING'scher Lösung lässt sich nach SOXHLET'S Verfahren ausführen, wobei eine Kochdauer von vier Minuten erforderlich ist; 0,5 g Maltose in einprocentiger Lösung entsprechen 64,2 ccm unverdünnter, oder 67,5 ccm vierfach verdünnter FEHLING'scher Flüssigkeit, das Reductionsvermögen der Maltose beträgt also unter diesen Umständen für unverdünnte FEHLING'sche Lösung 61 Proc., für vierfach verdünnte 66,8 Proc. von dem des Traubenzuckers. Verdünnung erhöht das Reductionsverhältniss, wie auch WEIN (Chz. 10, R. 22) beobachtete. Kupferüberschuss ist bei Anwendung unverdünnter Lösungen ohne Einfluss, anderenfalls bewirkt er ebenfalls eine geringe Steigerung. Einer Tabelle WEIN's, welche für nicht mehr als einprocentige Maltoselösungen und für vier Minuten Kochdauer

gilt, sind folgende Zahlen für mg Kupfer ($x$) und mg Maltose ($y$) entnommen:

| $x$ | $y$ | $x$ | $y$ | $x$ | $y$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 25,3 | 130 | 113,4 | 230 | 202,9 |
| 40 | 33,9 | 140 | 122,4 | 240 | 211,8 |
| 50 | 42,6 | 150 | 131,4 | 250 | 220,8 |
| 60 | 51,3 | 160 | 140,4 | 260 | 229,8 |
| 70 | 60,1 | 170 | 149,4 | 270 | 238,8 |
| 80 | 68,9 | 180 | 158,3 | 280 | 247,8 |
| 90 | 77,7 | 190 | 167,2 | 290 | 256,6 |
| 100 | 86,6 | 200 | 176,1 | 300 | 265,6 |
| 110 | 95,5 | 210 | 185,0 | | |
| 120 | 104,4 | 220 | 193,9 | | |

LUFF berechnete aus diesen Zahlen WEIN's die allgemeine Formel $x = 1{,}1782\, y - 0{,}2182\, y^2$ (Centr. 93 b., 166), die jedoch nach HOLZNER (Centr. 93 b., 296) ungenau ist.

Kleine Mengen Maltose lassen sich mittelst FEHLING'scher Lösung auch colorimetrisch nach dem Verfahren von REISCHAUER und KRUIS (Ö. 12, 254) mit gutem Erfolge bestimmen; eine Tabelle hierfür hat WEIN ebenfalls berechnet.

Die OST'sche Lösung ist zur Analyse Maltose-haltiger Flüssigkeiten ebenso geeignet wie zu der Glykose-haltiger; das in 50 ccm der Kupferlösung enthaltene Kupfer wird durch 195 mg Maltosehydrat gerade ausgefällt, und ein Ueberschuss gelösten Kupfers ist dabei ohne Einfluss. Zwischen mg Kupfer ($x$), mg Maltosehydrat ($y$), und mg Maltoseanhydrid ($y^1$), bestehen nach OST (B. 24, 1634) nachfolgende Beziehungen:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$ . . . | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 |
| $y$ . . . | 30,6 | 36,5 | 41,4 | 48,3 | 54,1 | 59,5 | 65,8 | 71,7 | 77,6 |
| $y^1$ . . . | 29,1 | 34,7 | 39,3 | 45,9 | 51,4 | 57,0 | 62,6 | 68,2 | 73,8 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$ . . . | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 | 190 | 200 | 210 | 220 |
| $y$ . . . | 83,6 | 89,5 | 95,5 | 101,5 | 107,7 | 114,0 | 120,3 | 126,7 | 133,1 |
| $y^1$ . . . | 79,4 | 85,0 | 90,7 | 95,5 | 102,3 | 108,3 | 114,3 | 120,3 | 126,4 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$ . . . | 230 | 240 | 250 | 260 | 270 | 280 | 290 | 298,6 |
| $y$ . . . | 139,8 | 146,7 | 153,7 | 161,0 | 168,7 | 176,7 | 184,9 | 195,0 |
| $y^1$ . . . | 132,8 | 139,3 | 146,0 | 152,9 | 160,3 | 167,9 | 175,7 | 185,2 |

Je 100 ccm der KNAPP'schen und SACHSSE'schen Lösung werden durch 308 bezw. 491 mg Maltose in halbprocentiger, oder durch 315 bezw. 506 mg in einprocentiger Lösung reducirt; 1 g Maltose in einprocentiger Lösung entspricht daher 317,5 ccm der KNAPP'schen, und 197,6 ccm der SACHSSE'schen Lösung.

Nach vorheriger Inversion kann Maltose auch in Gestalt von Traubenzucker, nach einer der für diesen gültigen Methoden bestimmt werden.

b) Traubenzucker neben Maltose.

Traubenzucker neben Maltose lässt sich durch Kupferacetatlösung (BARFOËD'sches Reagens) erkennen, welche neutral von Maltose überhaupt nicht, und mit Essigsäure angesäuert erst bei vier Minuten Kochdauer reducirt wird (MAERCKER, L. V. 1877, 301; SIEBEN, Z. 34, 837). Beim Kochen mit Phenylhydrazin giebt die Glykose sogleich, die Maltose aber erst beim Abkühlen einen Niederschlag des Osazones, ausserdem ist das Maltosazon in heissem Wasser viel löslicher als das Glykosazon, und lässt sich durch fractionirte Krystallisation von letzterem trennen (FISCHER, B. 17, 583; 20, 831; 23, 2119; GRIMBERT u. LEFÈVRE, C. r. 103, 146; BIAL, Pf. 54, 72; HELBING und PASSMORE, Centr. 93, 399). Nach BEYERINCK (Centr. 91, 225) eignen sich in manchen Fällen auch gewisse Leuchtbacterien zur Diagnose; stellt man z. B. Plattenculturen mittelst Photobacterium Pflügeri und Ph. phosphorescens her, deren ersteres nur Traubenzucker vergährt, letzteres aber auch Maltose, so erhält man leicht unterscheidbare und sehr charakteristische Lichtbilder.

Quantitativ kann man Glykose neben Maltose mittelst BARFOËD's Reagens, oder mittelst FEHLING'scher Lösung (vor und nach der Inversion der Maltose) bestimmen, doch sind diese Methoden nicht genügend ausgearbeitet. Der Traubenzucker kann auch durch Vergährung entfernt werden, nach HANSEN (Centr. 88, 1391) mittelst des Saccharomyces Marxianus oder Ludwigii, nach AMTHOR (H. 12, 558; Chz. 15, 670) mittelst des sog. S. apiculatus, welcher die Maltose nur in invertirtem Zustande angreift, und dann 44,36 Proc. Alkohol liefert; da aber S. apiculatus zuweilen auch völlig gährungsfähige und mit Nährstoffen versetzte Zuckerlösungen doch nicht in Gährung überführt, so ist bei seiner Anwendung Vorsicht geboten (HANSEN und ELION, Centr. 91 b., 281).

c) Rohrzucker neben Maltose.

Qualitativ lässt sich Maltose neben Rohrzucker mittelst einer neutralen Lösung von basisch kohlensaurem Kupfer in Seignettesalz nachweisen, da aus einer solchen nur die Maltose beim Kochen Kupferoxydulhydrat ausscheidet.

Quantitativ ist Rohrzucker neben Maltose nach der optischen Inversionsmethode bestimmbar; die Inversion kann nach CLERGET's Methode geschehen, welche die Maltose nicht verändert (LINDET, Bl. Ass. 11, 427; JALOWETZ, Z. ang. 1895, 208), aber auch mittelst reinen Invertins, wobei die Maltose gleichfalls unangegriffen bleibt (KJELDAHL, Ö. 10, 879; HANSEN, Centr. 88, 1391).

Die Kupfermethode nach SOXHLET, oder in der colorimetrischen Modification von KRUIS (a. a. O.), ist ebenfalls anwendbar, doch ist die Veränderung, die das Reductionsvermögen der Maltose durch die Gegenwart des Rohrzuckers erleidet, bisher nicht festgestellt (HERZFELD, Z. 35, 395). Nach HERZFELD (a. a. O.) kann man auch die Reductionsvermögen der Zuckerlösung vor und nach der Inversion mit 5 Proc. Oxalsäure (bei zwei Stunden Kochdauer) ermitteln, und deren Differenz auf Invertzucker bezw. Rohrzucker berechnen; der oben erwähnte Fehler wird sich jedoch hierbei im selben Sinne bemerkbar machen.

Die Bestimmung von Maltose neben Rohrzucker mittelst Saccharomyces Marxianus oder Ludwigii, welche nur den letzteren zu vergähren vermögen, ist nach HANSEN (a. a. O.) gleichfalls möglich; nur die Maltose, nicht aber den Rohrzucker, vergährt BEYERINCK's Schizosaccharomyces octosporus (Chz. 18, R. 205).

### d) Maltose neben Rohrzucker und Traubenzucker.

Genaue Verfahren zur Bestimmung von Maltose neben Rohrzucker und Trauben- oder Invertzucker sind nicht bekannt; die für Gemische von Milchzucker mit diesen Zuckerarten ausgearbeiteten Annäherungsmethoden sind aber auch hier anwendbar (HERZFELD, Z. 35, 395).

### e) Maltose neben Dextrin.

Alles betreffs des qualitativen Nachweises von Glykose neben Dextrin und anderen Stoffen Gesagte trifft auch für jenen der Maltose zu; nach CUISINIER (S. ind. 23, 325) besitzt aber die Maltose ein bedeutend grösseres Diffusionsvermögen als der Traubenzucker, und lässt sich daher leichter als dieser auf dialytischem Wege vom Dextrine trennen.

Quantitativ kann Maltose neben manchen Dextrinen, z. B. den sog. Maltodextrinen, mittelst gewisser Hefenarten bestimmt werden; es vergährt z. B. die Hefe „Saaz“ allein die Maltose, Hefe „Frohberg“ bei nicht zu niedriger Temperatur aber auch

die Maltodextrine (REINKE, Chz. 15, 9; IRMISCH, Centr. 91, 249; WINDISCH, Centr. 92, 612).

Schizosaccharomyces Pombe scheint nach DELBRÜCK (Chz. 19, 346) alle Dextrine vergähren zu können, die Gährung verläuft aber nur sehr langsam und träge; rasch und vollständig werden hingegen sämmtliche Umwandlungsproducte der Stärke durch Diastase von einer als Hefenrasse II. bezeichneten Brauereihefe vergohren.

### f) Maltose neben Dextrin und Traubenzucker.

Genauere Methoden zur Bestimmung von Maltose neben Glykose und Dextrin sind nicht bekannt. KJELDAHL (Ö. 10, 879) und LÉGIER (Bl. Ass. 8, 23) haben die Mengen dieser Stoffe aus den Drehungen und Reductionsvermögen der Lösung vor und nach der Inversion zu berechnen gesucht, dabei aber vorausgesetzt, dass dem „Dextrin" ein stets constantes Rotations- und kein Reductionsvermögen zukomme, welche Annahmen aber in Wirklichkeit beide nicht zutreffen. WILEY (N. 46, 175; N. Z. 9, 289) empfahl, die Zuckerarten durch Kochen (zwei bis drei Minuten) mit überschüssiger alkalischer Cyanquecksilberlösung [120 g $Hg(CN)_2$ und 25 g Kalihydrat im Liter] zu zerstören, das allein verbleibende Dextrin polarimetrisch zu bestimmen, und aus den Grössen dieser und der ursprünglichen Polarisation, sowie aus dem anfänglichen Reductionsvermögen, auf die Mengen der einzelnen Zuckerarten zurückzuschliessen; da aber auch hier angenommen wird, dass dem Dextrine kein Reductions-, dagegen ein constantes Drehungsvermögen zukomme, und dass das schliesslich verbleibende Dextrin mit dem vor dem Kochen mit dem Quecksilbercyanid vorhandenen identisch sei, da ferner unter den von WILEY angegebenen Bedingungen eine vollkommene Zerstörung der Maltose nachweislich nicht gelingt, so ist auch diese Methode ungenügend (SIEBEN, Z. 34, 850; WILSON, F. 30, 672). Ob eine von EFFRONT (Mon. IV. 1, 513) vorgeschlagene Modification, nämlich die Zerstörung der Zuckerarten durch Kochen mit unterchlorigsaurem Natron, sie mit Vortheil ersetzen kann, bleibt bisher dahingestellt.

Ist neben den genannten Kohlenhydraten auch noch Rohrzucker vorhanden, so kann man dessen Menge nach JAIS (Centr. 93 b., 893) annähernd (?) ermitteln, indem man die Reductionsvermögen der Lösung vor und nach der Inversion feststellt, und deren Differenz auf Invertzucker bezw. Rohrzucker berechnet. Sind jedoch, wie z. B. in Bierwürzen, noch andere Stoffe zugegen,

die infolge der Einwirkung der Salzsäure bei der Inversion reducirend, oder stärker reducirend werden, so führt diese Methode zu völlig unbrauchbaren Resultaten (AMTHOR, Z. ang. 1895, 210).

## E. Die Isomaltose.

### 1. Vorkommen, Entstehung, Darstellung.

Vorkommen. Schon in kräftig entwickeltem Grünmalze scheint, infolge der Einwirkung der diastatischen Enzyme auf die, in gewissen Geweben des Keimlinges auftretende transitorische Stärke, Isomaltose vorhanden zu sein, die aber so rasch weiteren Umsetzungen unterliegt, dass es bisher nicht gelungen ist, sie mit vollkommener Sicherheit zu erkennen oder gar abzuscheiden (LINTNER, Chz. 17, R. 36). Auch nach SCHIFFERER (N. Z. 29, 167; Centr. 92b., 1011) und nach JALOWETZ (Chz. 18, R. 39) ist das Vorkommen der Isomaltose im gewöhnlichen Malze noch unerwiesen, und dies gilt ebenso auch für das lufttrockene Gerstendarrmalz (EHRICH, Chz. 18, R. 70); dagegen enthalten die wasserlöslichen Kohlenhydrate des Caramelmalzes bedeutende Mengen Isomaltose, nach PRIOR und WIEGMANN (Centr. 94, 352) 25,57 Proc., neben 54,12 Proc. Dextrin, 19,07 Proc. Maltose und Invertzucker, und 4.24 Proc. Rohrzucker. Als Product des Maischprocesses findet sich Isomaltose ferner in der Bierwürze und im Biere, als dessen charakteristische Zuckerart, die auf Aroma, Süsse und Vollmundigkeit von besonderem Einflusse ist, sie angesehen werden muss (LINTNER, Chz. 15, R. 242 und Chz. 16, R. 15; AMTHOR, Centr. 92, 610); in der Bierwürze betragen Isomaltose und Dextrin etwa 25 Proc. des Gesammtzuckers, im Biere etwa 25 bis 30 Proc. des Extractes, und im Extracte Münchener Bieres fand DÜLL sogar 25 Proc. Isomaltose, neben 45 bis 50 Proc. Dextrin, 6 Proc. Maltose, und 4 bis 5 Proc. Traubenzucker und Fruktose (Chz. 16, 1178).

Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet die Isomaltose auch einen wesentlichen, 20 bis 25 Proc. betragenden Bestandtheil des käuflichen Stärkezuckers, und lässt sich aus dem Gährrückstande desselben darstellen (s. hierüber unten); unter den Producten, die bei Einwirkung heissen Glycerins auf Stärke entstehen, ist ebenfalls Isomaltose vorhanden (VOGEL, Chz. 19, 451; ZULKOWSKY und FRANZ, Centr. 94b., 918).

Im Thierreiche dürfte Isomaltose ebenfalls sehr verbreitet sein, da sie in engen Beziehungen zum Glykogen steht (s. unten); RÖHMANN und SPITZER (Centr. 94, 321) wiesen sie neben Trauben-

zucker und Maltose in der frischen Hundeleber nach, und KÜLZ und VOGEL (Centr. 94b., 1051) bestätigten diese Angabe, während SALKOWSKI (Centr. 94, 334) eine Verwechslung mit gewissen, von NEUMEISTER und MÖRNER (Centr. 94, 288) beschriebenen Derivaten der Mucoïdsubstanzen für möglich gehalten hatte. Kleine Mengen Isomaltose sind, neben Glykose und thierischem Gummi, auch im normalen Harne vorhanden (BAISCH, H. 20, 249).

Entstehung. Nach LINTNER (Chz. 16, R. 15), SCHIFFERER (a. a. O.), PRIOR (Z. ang. 1892, 312 und 872), ALBERT (Centr. 94, 1131), sowie LING und BAKER (N. 71, 71), ergiebt die Einwirkung von Diastase auf Stärke, in nicht allzu grossem Ueberschusse, und bei hoher Temperatur (67 bis 69 ja 70° C.), neben einem nicht reducirenden und nicht vergährbaren Dextrin, wesentlich, primär vielleicht sogar ausschliesslich Isomaltose, welche die Diastase nur dann vollständig (?) in Maltose weiter verwandelt, wenn sie in grösserer Menge lange Zeit hindurch mit ihr in Berührung bleibt; während dieser Umsetzung ist eine Veränderung der Rotation nicht wahrzunehmen, wohl aber eine Zunahme des Reductionsvermögens, da der Maltose stärkere reducirende Eigenschaften zukommen als der Isomaltose. Diastase, in grossem Ueberschusse auf Stärke einwirkend, liefert nach PRIOR (a. a. O.) neben Isomaltose mehrere (zwei ?) Dextrine, und führt diese bei ausreichender Zeitdauer vollkommen in Maltose über; die Isomaltose wird jedoch von der Diastase erst dann weiter verändert, wenn Stärke und ihr näher stehende Verbindungen nicht mehr vorhanden sind. LINTNER und DÜLL (B. 26, 2533; Chz. 17, 1340) lassen, wie schon weiter oben erwähnt, aus der Stärke hinter-, zum Theil aber auch nebeneinander, mindestens drei Dextrine, Isomaltose und zuletzt Maltose hervorgehen, und die Isomaltose stets vor der Maltose auftreten; nach der Theorie von SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 26, 2930) sind es die zu Beginn der Reaction entstehenden, leicht weiter hydrolysirbaren Dextrine, denen die Isomaltose im Wesentlichen entstammt.

Sowohl LINTNER und DÜLL, als auch SCHIFFERER vermuthen, dass das von HERZFELD (B. 12, 2120) beschriebene „Maltodextrin" ganz, oder zum grössten Theile aus Isomaltose bestand.

Durch Einwirkung von starken Säuren (nach LINTNER, Chz. 18, R. 291 auch von Oxalsäure) auf Stärke, sowie hauptsächlich auf den primär aus dieser gebildeten Traubenzucker, entsteht nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 24, 301) ebenfalls Isomaltose, und zwar nur wenig, wenn man bloss bis zur beginnenden Bildung

von Glykose hydrolysirt, viel hingegen, wenn man andauernd mit Säure kocht, oder unmittelbar 50 g reinen Traubenzucker mit 500 ccm $2^1/_2$ procentiger Schwefelsäure 12 Stunden am Wasserbade erhitzt; Chlorzink, Chloraluminium, und Chlorcalcium scheinen concentrirte Glykoselösungen in analoger Weise zu condensiren, und die Isomaltose ist daher hauptsächlich als Rückbildungsproduct aufzufassen. Das sog. „Gallisin", welches SCHMIDT und COBENZL (B. 17, 1000 und 2456) im Gährungsrückstande des käuflichen Stärkezuckers entdeckten, und das bis 25 Proc. vom Gewichte des letzteren betrug, ist nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 23, 3075) mit der Isomaltose identisch, oder, — da es nach BORNTRAEGER (Centr. 87, 219) und MADER (Centr. 90 b., 233) jedenfalls kein einheitlicher Körper ist —, besteht wenigstens zum weitaus grössten Theile aus Isomaltose. Möglicherweise war auch die von SIEBEN (Z. 34, 837) und anderen Forschern im Stärkesyrup zu 15 bis 48 Proc. aufgefundene „Maltose" in Wirklichkeit Isomaltose, und das Nämliche ist von der „Maltose" anzunehmen, die GRIMAUX und LEFÈVRE (C. r. 103, 146), neben Dextrin, beim Destilliren von 1 Thl. Traubenzucker mit 8 Thln. Salzsäure vom spec. Gew. 1,026, am Wasserbade, in der Luftleere, erhielten. Nach FISCHER (B. 23, 3687; Z. 41, 210) entsteht Isomaltose in reichlicher Menge aus Traubenzucker, wenn man eine Lösung von 100 g desselben in 400 g kalter rauchender Salzsäure 15 Stunden bei 10 bis 15° erhält, hierauf 4 kg absoluten Alkohol zufügt, vom Niederschlage abfiltrirt, und das Filtrat mit viel Aether versetzt; die mit Alkohol und Aether gewaschene und abgepresste Fällung löst man in Wasser, neutralisirt vorsichtig mit Soda, treibt Alkohol und Aether durch schwaches Anwärmen aus, vergährt in der auf 30° abgekühlten Lösung den Traubenzucker mittelst Hefe, löst den Rest des Rohproductes (30 bis 35 g) in Wasser (150 g), neutralisirt genau mit Soda, erhitzt mit Phenylhydrazin (30 g) und 50 procentiger Essigsäure (20 g) $1^1/_4$ Stunden am Wasserbade, filtrirt siedend vom ausfallenden Glykosazone (2 bis 3 g) ab, und lässt das Filtrat erkalten; hierbei scheidet sich das Osazon der Isomaltose ab, und kann durch Absaugen auf der Pumpe, Aufstreichen auf porösen Thon, und Auskochen mit siedendem Wasser (100 ccm) leicht gereinigt werden. — Nach LINTNER und DÜLL (B. 26, 2535) besteht zwar an der Identität dieses Osazones mit dem aus der Isomaltose der Bierwürze erhaltenen kein Zweifel, die Identität der Zuckerarten selbst ist aber hiermit noch nicht unbedingt sicher gestellt, und angesichts des Verhaltens von Iso-

maltose verschiedener Herkunft gegen Diastase und Hefe (s. unten) bliebe ein unmittelbarer Beweis für dieselbe wünschenswerth.

Aus Glykogen wird Isomaltose (bis 10 Proc.) durch verdünnte Säuren gebildet, z. B. beim Kochen mit Oxalsäure unter Druck (CREMER, Biol. 31, 181); pflanzliche Diastasen, Ptyalin und Pankreatin ergeben aus dem Leber- und Muskel-Glykogen ebenfalls Isomaltose, neben Maltose und d-Glykose (KÜLZ u. VOGEL, Biol. 31, 108), und in gleicher Weise scheint sich das Enzym des Blutserums und der Lymphe zu verhalten. Letzteres führt auch Stärkekleister bei längerer Einwirkung in Isomaltose und Glykose über (RÖHMANN, Centr. 94, 321); menschlicher Parotidenspeichel, bei 40° 36 Stunden auf fünfprocentigen Stärkekleister einwirkend, liefert nach KÜLZ und VOGEL (a. a. O.) viel Isomaltose, und ebenso verhält sich der Bauchspeichel des Hundes, und der Pankreassaft des Rindes; gemischter menschlicher Speichel ergiebt in kleiner Menge und bei kurzer Berührungszeit viel Isomaltose neben wenig Maltose, in grosser Menge aber und bei längerer Berührungsdauer etwa gleiche Theile Isomaltose und Maltose, neben Traubenzucker.

Darstellung. Nach LINTNER und DÜLL (Z. ang. 92, 263; B. 26, 2540) rührt man 250 g reinste Stärke mit 500 ccm Diastaselösung (0,5 g Rohdiastase enthaltend), oder mit 250 ccm eines durch einstündiges Ausziehen von 1 Thl. Luftmalz mit 4 Thln. Wasser bereiteten Extractes an, trägt in 2 Liter Wasser von 75° ein, fügt nach erfolgter Verflüssigung noch 0,5 g Diastase zu, und erhält drei Stunden bei 69 bis 70°, bis Jod keine Reaction mehr giebt, und die Drehung $\alpha_D = +143^0$ beträgt. Man concentrirt nun zum Syrup, dessen Trockensubstanz man mittelst einer Brixspindel misst, sättigt mit Alkohol von 80 Proc., giesst in so viel heissen Alkohol ein, dass je 10 Thle. Alkohol von 80 Proc. auf 1 Thl. Trockensubstanz kommen, filtrirt die erkaltete klare Flüssigkeit ab, entfernt den Alkohol durch Destillation, vergährt aus der 20 procentigen Lösung des Rückstandes mittelst Presshefe (2 Proc. der Trockensubstanz) die Reste der Glykose und Maltose, filtrirt nach 20 Stunden ab, concentrirt die mit Blutkohle behandelte Lösung zum Syrup, fällt mit so viel heissem Alkohol von 85 Proc., dass auf 5 g (besser aber auf 3 g) Trockensubstanz mindestens 100 ccm desselben kommen, lässt erkalten, concentrirt das Filtrat abermals zum Syrup, und fällt diesen wieder mit heissem Alkohol, jedoch mit 90 procentigem. Das erkaltete Filtrat enthält nunmehr bloss Isomaltose und Spuren Dextrin, die man durch sorgfältiges Fractioniren mit absolutem Alkohol entfernen kann, und

es verbleiben schliesslich etwa 20 Proc. von der Stärke-Trockensubstanz an Isomaltose.

Man kann aber auch unmittelbar den Isomaltose-haltigen Rohsyrup in heisser 10- bis 20procentiger Lösung wiederholt mit Alkohol von 85 bis 90 Proc. behandeln, wobei das Dextrin und die Hauptmenge der Maltose entfernt wird, und die Drehung auf etwa $\alpha_D = +140^0$ sinkt; man concentrirt dann zum Syrup, löst diesen in heissem Methylalkohol, fügt unter Schütteln absoluten Alkohol zu, bis eine kleine Fällung entsteht (von $\alpha_D$ etwa $= +150^0$), behandelt das Filtrat in gleicher Weise, und fährt so fort, bis eine Probe ein Osazon liefert, das, zweimal fractionirt krystallisirt, einen bei oder nahe bei 150° liegenden Schmelzpunkt zeigt, der die gänzliche Entfernung der Maltose andeutet.

Vortheilhafter ist es nach SCHIFFERER (a. a. O.), eine von BROWN und MORRIS angegebene Methode in folgender Modification zu benutzen: Der Kleister von 500 g reiner Stärke wird mit 4 Litern Wasser versetzt, und bei 65 bis 68° unter fortwährendem Umrühren 50 Minuten lang mit 0,416 g Diastase digerirt; nach dem Aufkochen wird das Filtrat zum Syrup eingedickt, dieser heiss in so viel heissen absoluten Alkohol eingegossen, dass das Gemenge mindestens 90 Proc. Alkohol enthält, die Masse zwei Tage lang rückfliessend am Wasserbade gekocht, und nach dem Filtriren und Abdestilliren des Alkohols unter Zusatz von etwas Wasser zum Syrup verdampft. Dieser besteht sogleich aus fast reiner Isomaltose, und die schwierige und umständliche Trennung dieser Zuckerart von der Maltose (durch Gährung und fractionirte Fällung) wird vollständig vermieden, da die Diastase, wenn sie bei 70° oder nahe bei 70° auf Stärke einwirkt, Maltose überhaupt nicht erzeugt.

Nach FISCHER ist mit dem Namen „Isomaltose" Vieles bezeichnet worden, was dieses Kohlenhydrat zwar in mehr oder minder grosser Menge enthalten mag, keineswegs aber ausschliesslich, oder auch nur zum überwiegenden Theile, nachweislich aus ihm besteht. FISCHER's Ansicht nach sollte daher vorerst unter Isomaltose allein jene Zuckerart verstanden werden, welche er bei der Condensation des Traubenzuckers mit Salzsäure beobachtete (B. 23, 3687), und deren Osazon gleichzeitig SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 23, 3075) aus dem käuflichen Stärkezucker isolirten; angesichts der Verwirrung, die in der Literatur über die Isomaltose herrscht, sei hierauf an dieser Stelle ausdrücklich aufmerksam gemacht.

### 2. Physikalische Eigenschaften.

Die Isomaltose hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, welche auch ihre Moleculargrösse darstellt. Aus Methylalkohol kann sie sich zuweilen in harten Krystallen abscheiden; absoluter Alkohol fällt sie manchmal in weissen Flocken, meistens aber als zähen Syrup, der bei längerem Stehen unter absolutem Alkohol zu einer festen, zerreiblichen, vom Alkohol nicht ohne Zersetzung zu befreienden Masse erhärtet. Aus wässeriger Lösung durch absoluten Alkohol gefällt, mit Alkohol und Aether gewaschen, und im Vacuum getrocknet, bildet die Isomaltose ein amorphes, lockeres, schneeweisses Pulver von neutraler Reaction und sehr süssem Geschmacke; sie ist äusserst hygroskopisch, löst sich sehr leicht in Wasser, Weingeist, Alkohol von 80 Proc., Methylalkohol, Eisessig, und einem Gemische gleicher Theile Eisessig und Alkohol, kaum in heissem Alkohol von 95 Proc., und gar nicht in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, und Benzol. In wässeriger Lösung zeigt sie Rechtsdrehung, $\alpha_D = +139$ bis $+140°$ für $c = 10$ (Lintner, Chz. 16, R. 15 und 17, 1340; Lintner und Düll, B. 26, 2533 und Z. ang. 1892, 263; Schmitt und Cobenzl, B. 17, 1000 und 2456).

### 3. Verhalten beim Erhitzen.

Isomaltose ist gegen Wärme ausserordentlich empfindlich: bei 65° zeigt sich schon Sintern unter beginnender Gelbfärbung und Verbreitung eines aromatischen Geruches, bei 85° entwickelt sich unter starkem Sintern und Braunfärbung ein kräftiges Röstaroma, und bei 200° erfolgt Schmelzung unter Zersetzung. Die wässerige Lösung färbt sich schon beim Concentriren am Wasserbade gelb, und kann nur über Schwefelsäure im Vacuum unverändert eingedunstet werden (Lintner, Chz. 16, R. 15; Lintner und Düll, B. 26, 2533).

### 4. Verhalten gegen Reagentien.

Bei der Oxydation mit Brom liefert die Isomaltose Bromoform und d-Glykonsäure(?), bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure und Oxalsäure (Schmitt und Cobenzl, a. a. O.). Kupferlösung, Quecksilberlösung, und ammoniakalische Silberlösung wird kräftig reducirt; gegenüber Fehling'scher Lösung beträgt das Reductionsvermögen der Isomaltose (in einprocentiger Lösung) 80 Proc. von jenem der Maltose (Lintner, a. a. O.).

Chlorsulfonsäure ergiebt, nach SCHMITT und COBENZL, die Tetrasulfosäure des Traubenzuckers.

Kaltes Barytwasser greift beim Stehen die Isomaltose an, und zersetzt sie unter Gelbfärbung; Isomaltose und Maltose erweisen sich hierbei weniger widerstandsfähig als d-Glykose (DÜLL, Chz. 16, 1178).

Beim andauernden Kochen mit verdünnten Mineralsäuren geht die Isomaltose vollständig in Traubenzucker über; kocht man mit 1 Thl. Oxalsäure 4 Stunden lang bei 104°, so ist die Umwandlung eine fast quantitative (SCHMITT und COBENZL, a. a. O.).

Hefeninfusion ergiebt aus Isomaltose leicht und rasch d-Glykose (LINTNER, Chz. 16, R. 138 und 19, R. 6), wobei jedoch nicht das Invertin, sondern eine Glykase der wirksame Bestandtheil ist; ähnlich verhält sich bei längerer Einwirkung, Pankreatin (SCHMITT und COBENZL, a. a. O.); Maltose entsteht hierbei nicht (LINTNER, Centr. 92, 872), wohl aber bei genügend langer Berührung mit nicht zu kleinen Mengen Diastase (LINTNER, Chz. 16, R. 15). Isomaltose, aus Stärke durch Diastase erhalten, giebt jedoch nicht immer quantitativ, sondern oft nur etwa 30 Proc. Maltose, und Isomaltose, aus Stärke mittelst Oxalsäure dargestellt, scheint sogar durch Diastase gar nicht verändert zu werden (LINTNER, Chz. 18, R. 291); es ist daher nicht unmöglich, dass diese Isomaltosen nicht identisch, sondern isomer wären, und sich durch ihr Verhalten gegen Diastase und gegen Hefen (s. unten) von einander unterscheiden.

### 5. Gährung.

Bierhefe vermag, in reichlicher Menge und bei Zusatz von Nährlösung, die Isomaltose für sich zu vergähren, jedoch stets nur sehr langsam; aus Gemengen mit anderen Zuckerarten, besonders mit Maltose, vergähren diese Zucker stets zuerst, und erst dann erfolgt, je nach den Temperatur- und Concentrations-Verhältnissen, sowie nach der Menge der Hefe, eine mehr oder weniger weitgehende, oft aber auch gar keine Gährung der Isomaltose (LINTNER, Chz. 16, R. 15 und 138). Jedenfalls ist die Isomaltose daher als schwergährig zu bezeichnen, doch verhalten sich nicht alle Hefenarten in gleicher Weise (PRIOR, Z. ang. 1892, 312).

Nach BAU (Chz. 17, 499 und 18, R. 45; Centr. 93, 233 und 94b., 1067) vergähren z. B. obergährige und untergährige Hefe des Frohberger Typus die Isomaltose vollständig, obergährige und untergährige Hefe des Saazer Typus aber nur theilweise, woraus

Bau folgert, dass die Isomaltose aus zwei Isomeren bestehe, von denen die α-Isomaltose durch Frohberger und Saazer Hefe vergohren werde, die β-Isomaltose jedoch nur durch Frohberger Hefe. Diese Ansicht, der sich auch Lintner anschliesst (Chz. 18. R. 291), entbehrt jedoch nach Hiepe (Centr. 94, 417), sowie nach Munsche noch der zureichenden Begründung (Centr. 94 b., 1069): erstens wird nämlich der als β-Isomaltose bezeichnete Antheil von Frohberger Hefe nicht völlig, sondern nur zu etwa 82 Proc. (nach Hiepe zuweilen sogar nur zu 66 Proc.) vergohren, zweitens ist er durch Saazer Hefe keineswegs vollkommen unvergährbar (nach Hiepe nur zu 75 Proc.), und drittens erweisen sich die Unterschiede im Vergährungsvermögen beider Hefenarten als von der Temperatur abhängig, indem sie bei 55 bis 57° am grössten, ober- und unterhalb dieser Grenze aber erheblich kleiner sind. Für die Ansicht von Bau spräche aber Lintner's oben angeführte Beobachtung über das Verhalten der Isomaltosen verschiedener Herkunft gegen Diastase; Munsche erhielt mittelst Diastase bei 55 bis 60° ebenfalls keine quantitative Ausbeute an Maltose.

Der Sprosspilz Saccharomyces apiculatus bewirkt nach Hiepe (a. a. O.) keine Gährung; eine vollständige, jedoch sehr langsame und träge Vergährung veranlasst dagegen der Schizosaccharomyces Pombe (Delbrück, Chz. 19, 346).

### 6. Die Verbindungen der Isomaltose.

Hexacetyl-Isomaltose, vermuthlich $C_{12}H_{16}(C_2H_6O)_6O_{11}$, gewannen Schmitt und Cobenzl (a. a. O.) als weisse, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, und Benzol leicht lösliche Masse. Da sie jedoch ihr Product aus dem sog. Gallisin darstellten, so ist dessen Natur und Zusammensetzung zweifelhaft.

Isomaltose-Phenylosazon. Kocht man Isomaltose in 20procentiger Lösung mit 2 Thln. essigsaurem Phenylhydrazin $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Stunden am Wasserbade, und setzt zuletzt 2 Vol. kalten Wassers zu, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Flocken des Osazones der Isomaltose, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, ab. Es krystallisirt in kugeligen Aggregaten biegsamer gold- oder dottergelber Nadeln, die sich beim Trocknen orangegelb, bei 100° dunkelgelb färben, bei 142° zu sintern beginnen, rasch erhitzt bei 150 bis 153° schmelzen, und sich bei 200° zersetzen. Das Osazon der Iso-

maltose ist in heissem Wasser und heissem absolutem Alkohol viel löslicher als das der Maltose, löst sich aber fast gar nicht in Aether oder Aceton. Rauchende Salzsäure führt es in Isomaltoson über, das bei der Hydrolyse in Traubenzucker und Glykoson zerfällt (FISCHER, B. 23, 3687 u. Z. 41, 210; SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 24, 301; LINTNER, a. a. O.; LINTNER und DÜLL, a. a. O.).

Isomaltose-Kalium, wahrscheinlich $C_{12}H_{21}KO_{11}$, erhielten SCHMITT und COBENZL durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Zuckers mit alkoholischem Kali als weisse, sehr zersetzliche, in Wasser leicht lösliche Masse; auch diese Verbindung ist jedoch (ebenso wie die beiden nachfolgenden) nicht aus reiner Isomaltose dargestellt worden, sondern aus sog. Gallisin.

Isomaltose-Baryum, vermuthlich $C_{12}H_{20}BaO_{11} + 3H_2O$, scheidet sich nach SCHMITT und COBENZL ab, wenn man eine concentrirte wässerige Lösung der Bestandtheile mit Alkohol versetzt.

Isomaltose-Blei, vielleicht $C_{12}H_{20}PbO_{11} + PbO$, entsteht nach SCHMITT und COBENZL, wenn man die wässerige Lösung der Kaliumverbindung mit Bleizucker fällt, und ist weiss, in Wasser löslich, aber nicht zerfliesslich.

### 7. Nachweis und Bestimmung der Isomaltose.

Zum Nachweise der Isomaltose, namentlich neben Maltose, ist die Darstellung der Osazone geeignet, da sich das Maltosazon (Schmelzp. 206°), selbst in kleinen Mengen, seiner viel geringeren Löslichkeit in kaltem Wasser wegen, völlig abscheidet, während das Isomaltosazon in Lösung bleibt, und später an seiner eigenthümlichen Krystallform und an seinem viel niedrigeren Schmelzpunkte (150 bis 153°) leicht erkannt werden kann (LINTNER und DÜLL, B. 26, 2540).

Von den Osazonen der Dextrine, welche nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 23, 3060) hellgelbe, in absolutem Alkohol unlösliche, in kaltem und heissem Wasser sehr leicht lösliche Pulver darstellen, unterscheidet sich das Isomaltosazon durch die weit geringere Löslichkeit in Wasser, sowie durch seine Krystallform; doch wird seine Erkennung dadurch erschwert, dass sich aus Lösungen gleicher Theile Isomaltose und Dextrin die Osazone häufig gallertartig ausscheiden, was bei Anwendung der einzelnen

Componenten niemals der Fall ist (LINTNER und DÜLL, B. 26, 2540).

Quantitativ lässt sich die Isomaltose neben anderen Zuckerarten, nach BAU (Chz. 17, 499; Centr. 93, 233), durch Gährungsversuche mittelst Saazer und Frohberger Hefe bestimmen; letztere vergährt sämmtliche Zucker, erstere lässt aber die Isomaltose zurück, die in Gestalt ihres Osazones leicht vollständig abgeschieden werden kann. Wie jedoch schon weiter oben erwähnt wurde, erscheint es noch zweifelhaft, ob die Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Hefentypen ausreichen, um auf sie eine quantitative Bestimmungsmethode zu begründen.

## F. Die Melibiose.

Die Melibiose entsteht nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 22, 1678; 23, 1438) neben Fruktose durch gemässigte Inversion der Melitriose oder Raffinose (s. diese) mittelst Mineralsäuren, gemäss der Gleichung $C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}$. Ebenso bildet sie sich bei der theilweisen Vergährung der Raffinose mittelst gewisser Hefen (BERTHELOT, S. ind. 34, 450 und Z. 39, 1078; LOISEAU, S. ind. 34, 470 und C. r. 109, 614), wobei Hydrolyse zu Fruktose und Melibiose erfolgt, und nur die erstere vergohren wird; der von BERTHELOT (A. ch. III, 46, 66) früher als „Eukalyn" bezeichnete Gährungsrückstand ist nach SCHEIBLER nichts Anderes als Melibiose gewesen, was indessen BERTHELOT noch bestreitet (siehe bei Eukalyn). SCHEIBLER's Vermuthung (N. Z. 23, 237), dass die Melibiose als Product unvollkommener Vergährung im Biere vorhanden sei, hat DÜLL (Chz. 16, 1175) nicht bestätigen können; auch nach BAU (Chz. 18, 1794) enthält weder Malz, noch Bierwürze oder Bier Melibiose.

Zur Darstellung der Melibiose geht man entweder von der nach theilweiser Vergährung der Raffinose verbleibenden Lösung aus, oder man invertirt Raffinose (10 g), die man mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,0594 (6 ccm) und Wasser zu 100 ccm löst, durch einstündiges Digeriren am Wasserbade bei 80° C. Den neutralisirten, bis zur Zähflüssigkeit concentrirten Syrup kocht man acht- bis zehnmal mit absolutem Alkohol aus, und wiederholt dies so lange, bis eine Probe des Rückstandes beim Kochen mit Phenylhydrazin kein Fruktosazon mehr ausfallen lässt; die alkoholischen Auszüge enthalten dann alle Fruktose und etwas Melibiose, die sich beim Abkühlen ausscheidet, während die Hauptmenge derselben ungelöst zurückbleibt.

Die Melibiose bildet, langsam zwei bis drei Stunden im Vacuum bei 70 bis 80°, und dann erst bei 100° getrocknet, ein weisses Pulver, dessen Krystallisation bisher nicht gelang, und dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ entspricht. Sie zeigt Rechtsdrehung, nach BAU (Chz. 18, 1794) $\alpha_D = +139°$, nach SCHEIBLER etwa $\alpha_D = +127,3°$, wirkt kräftig reducirend (100 Thle. nach BAU so stark wie 83 Thle. Maltose), und wird durch Säuren nur langsam, z. B. in concentrirter Lösung bei 40° erst binnen 36 Stunden, zu d-Glykose und d-Galaktose invertirt (SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 22, 3118); die Componenten der Melibiose sind also die nämlichen wie die des Milchzuckers, auch weisen die reducirenden Eigenschaften auf das Vorhandensein einer Aldehydgruppe hin, im Uebrigen muss aber die Bindungsweise der beiden Monosen eine verschiedene sein. Ob diejenigen Hefenarten, die eine vollständige Vergährung der Raffinose bewirken (s. unten), diese gleich vollständig spalten, oder erst nur theilweise hydrolysiren, und die hierbei primär gebildete Melibiose dann weiter zerlegen, ist noch nicht näher untersucht. Durch Monilia candida wird nach BAU (Chz. 18, 1794) die Melibiose weder invertirt noch vergohren; eine directe Vergährung derselben ist daher überhaupt unwahrscheinlich.

Reducirt man die Melibiose mit Natriumamalgam, so geht sie in einen Mannit-ähnlichen Körper, den Melibiotit $C_{12}H_{24}O_{11}$ über; dieser ist ein weisser, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Syrup, wirkt nicht mehr reducirend, und zerfällt bei der Hydrolyse glatt in Mannit und d-Galaktose (SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 22, 3118).

Das Oktacetat der Melibiose, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, erhielten SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 23, 1438) durch Kochen der Melibiose mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es krystallisirt aus heissem absolutem Alkohol in Strahlen sehr schöner, äusserst bitter schmeckender Nadeln vom Schmelzp. 171°, löst sich kaum in kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, ziemlich leicht in Aether, und sehr leicht in heissem Alkohol, Chloroform, Eisessig, und Benzol; es zeigt Rechtsdrehung, $\alpha_D = +94,2°$, wird von heisser FEHLING'scher Lösung zersetzt, wobei Reduction derselben eintritt, verbindet sich aber nicht mit Phenylhydrazin, sondern löst sich darin unzersetzt und besitzt in dieser Lösung die Rotation $\alpha_D = +93,6°$.

Melibiose-Phenylhydrazon, $C_{18}H_{28}O_{10}N$, gewannen SCHEIBLER und MITTELMEIER (a. a. O.) durch Fällen einer stark

alkoholischen Lösung von je 1 Thl. Melibiose und Phenylhydrazin mit Aether. Es krystallisirt aus heissem absolutem Alkohol in hellgelben mikroskopischen Nadeln, die bei 145° schmelzen, und sich bei 160° unter Gasentwickelung zersetzen, ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether, Chloroform und Benzol gar nicht löslich, reducirt heisse FEHLING'sche Lösung, und giebt beim Kochen mit mehr Phenylhydrazin das Osazon der Melibiose.

Melibiose-Phenylosazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, fällt beim Erkalten seiner Lösungen in gelben Flocken aus, die beim Trocknen in eine gelbbraune, spröde Masse übergehen, und liefert beim Umkrystallisiren Aggregate undeutlicher mikroskopischer Nädelchen, die rasch erhitzt bei 176 bis 178° schmelzen. Es löst sich leicht in heissem Alkohol, scheidet sich aber aus diesem nur langsam wieder ab; in concentrirter Essigsäure ist es leicht, in heissem Wasser ziemlich leicht, in Aether, Chloroform und Benzol jedoch wenig löslich. Beim Umkrystallisiren aus Wasser liefert es, so wie das Osazon des Milchzuckers, etwas Anhydrid, das in Wasser unlöslich, in Alkohol von 60 Proc. aber leicht löslich ist.

Behandelt man das Product von der Inversion der Raffinose direct mit Phenylhydrazin, so scheidet sich das Fruktosazon schon beim Kochen aus, das viel löslichere Melibiosazon aber erst beim Erkalten des Filtrates, und es ist auf diese Weise eine Trennung und Erkennung der Melibiose leicht möglich.

Beim Nachweise der Melibiose als Melibiosazon, der namentlich für die Erkennung der Raffinose von Wichtigkeit ist (siehe unten), hat man nach BAU (Chz. 18, 1794) zu beachten, dass häufig Gemische von Maltosazon und Isomaltosazon den nämlichen Schmelzpunkt aufweisen wie das Melibiosazon, und dass der Schmelzpunkt des letzteren schon durch sehr geringe Mengen der Dextrin-Osazone stark herabgedrückt wird. Um daher Melibiose neben anderen Kohlenhydraten sicher nachzuweisen, reinigt man die zu untersuchende filtrirte Lösung mittelst Knochenkohle, oder durch Dialyse, verdampft zum dünnen Syrup, giesst diesen heiss in so viel heissen Alkohol, dass das Gemisch 80 Proc. des letzteren enthält, lässt erkalten, versetzt das Filtrat mit 1 bis 1½ Vol. Aether, zieht nach 12 bis 24 Stunden die überstehende geklärte Flüssigkeit ab, und verarbeitet den zähen, am Boden anhaftenden Syrup, der die Melibiose enthält, auf das Osazon; ist nur wenig Melibiose vorhanden, so muss die ganze Behandlung wiederholt und fractionirte Aetherfällung angewendet werden.

## G. Die Turanose.

Die Turanose entsteht nach ALECHIN (B. 22, R. 759; A. ch. VI, 18, 532) neben Traubenzucker durch gemässigte Inversion der Melecitose (s. diese) mittelst Mineralsäuren, gemäss der Gleichung

$$C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Um sie darzustellen, erwärmt man 5,5 g wasserfreie Melecitose mit 100 ccm einprocentiger Schwefelsäure vorsichtig am Wasserbade, bis die Drehung auf $\alpha_D = +63^0$ gesunken ist, neutralisirt mit Baryumcarbonat, versetzt das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit heissem Alkohol, und lässt es erkalten; das ausfallende Rohproduct löst man in Wasser, versetzt abermals mit heissem Alkohol, und kocht schliesslich die gereinigte Substanz mit absolutem Alkohol aus.

Die reine Turanose ist eine weisse, amorphe, zerfliessliche Masse der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, die schon bei 65 bis 70⁰ erweicht, sich leicht in Wasser und Methylalkohol, nicht aber in absolutem Alkohol löst, und ein mit fallender Concentration steigendes Drehungsvermögen besitzt, das bei $c = 30$ bis 35 $\alpha_D = +65$ bis $+68^0$ beträgt. Sie ist nicht, oder nur sehr schwer gährungsfähig, reducirt etwa halb so stark wie Traubenzucker, und wird bei andauerndem Kochen mit Mineralsäuren langsam aber vollständig zu d-Glykose hydrolysirt.

Turanose-Natrium, $C_{12}H_{21}NaO_{11}$, erhielt ALECHIN (a. a. O.) durch Fällen einer alkoholischen Turanoselösung mit Natriumäthylat als hellgelbes, hygroskopisches, sehr zersetzliches Pulver.

Turanose-Phenylosazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, das bereits ALECHIN beobachtet hatte, erhält man nach MAQUENNE (C. r. 117, 127) am besten, indem man das Product von der Inversion der Melecitose direct mit Phenylhydrazin behandelt; das schwer lösliche Glykosazon fällt schon beim Kochen vollständig aus, während das viel leichter lösliche Osazon der Turanose gelöst bleibt, und beim Erkalten erstarrt dann das Filtrat zu einer Gallerte schön hellgelber, durchscheinender, ungewöhnlich langer und feiner, gekrümmter Nadeln. Das Osazon wirkt nicht reducirend (?), und ist für Turanose höchst charakteristisch.

Das reine Osazon, wie man es durch mehrmaliges Umkrystallisiren des vorgereinigten Productes aus 20 Thln. 40 procentigen heissen Alkohols erhält, krystallisirt nach FISCHER (B. 27, 2488) in kugeligen Aggregaten sehr feiner gelber Nadeln,

die auch beim Trocknen nicht braunroth werden, schmilzt bei raschem Erhitzen bei 215 bis 220° unter Zersetzung, und löst sich schon in 5 Thln. heissen Wassers; beim Erkalten erstarrt diese Lösung zu einer Gallerte sehr feiner, rein gelber Nadeln.

## H. Die Cyclamose.

Die Cyclamose findet sich nach MICHAUD (N. 46, 305; 53, 232) in den Knollen der Cyclamen, und wird aus diesen gewonnen, indem man sie in zerkleinertem Zustande einige Tage mit Alkohol von 80 Proc. extrahirt, den Zucker aus der stark concentrirten Lösung mit Alkohol von 96 Proc. fällt, seine wässerige Lösung mit Kalk sättigt, durch Zusatz von Alkohol die Kalkverbindung niederschlägt, diese mit Alkohol auswäscht, in Wasser löst, mit Kohlensäure sättigt, und das Filtrat schliesslich über Schwefelsäure verdunstet.

Eine in den Cyclamen enthaltene glykosidartige Substanz, $C_{36}H_{56}O_{18}$, liefert bei der Hydrolyse, neben Cyclamiretin, gleichfalls Cyclamose.

Die reine Cyclamose hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, krystallisirt in weissen Nadeln, löst sich leicht in Wasser, wenig in starkem, und gar nicht in absolutem Alkohol, zeigt Linksdrehung ($\alpha_D = -15{,}15^0$), die von der Temperatur unabhängig ist, durch Bleiessigzusatz aber verringert wird, und wirkt kräftig reducirend. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird sie schon bei 65° völlig invertirt, und zwar zeigt die Lösung eine Linksdrehung $\alpha_D = -66{,}54^0$ bei 15° C., die mit steigender Temperatur abnimmt. Welche Zuckerarten bei der Hydrolyse der Cyclamose entstehen, ist bisher nicht bekannt.

## I. Die Agavose.

Die Agavose findet sich nach MICHAUD und TRISTAN (Am. 14, 548) in der Agave, und kann durch Eindampfen des geklärten Saftes unmittelbar in krystallisirtem Zustande gewonnen werden. Sie hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, bildet weisse Krystalle, löst sich leicht in Wasser, zeigt kein Drehungsvermögen, ist gährungsfähig, und wirkt etwa $^5/_8$ mal so stark reducirend wie Traubenzucker. Verdünnte Säuren invertiren die Agavose leicht, und die Lösung zeigt dann Linksdrehung, etwa $\alpha_D = -14{,}4^0$; welche Monosen sie enthält, ist noch nicht festgestellt.

## K. Die Para-Saccharose.

Die Parasaccharose entsteht, wie bereits oben erwähnt, bei der, durch eine nicht näher bekannte Torulacee veranlassten sog. weinigen Gährung einer mit Ammoniumphosphat versetzten Rohrzuckerlösung (JODIN, C. r. 53, 1252); sie bildet kleine Krystalle der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, die sich bei 100° zersetzen, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, zeigt Rechtsdrehung $\alpha_j = +108°$, die mit steigender Temperatur etwas wächst, und reducirt etwa halb so stark wie Traubenzucker. Heisse verdünnte Salzsäure (nicht aber Schwefelsäure) invertirt sie, wobei die Drehung ab-, das Reductionsvermögen zunimmt; bei längerem Erwärmen erfolgt unter Bräunung Zersetzung.

## L. Die Diglykose.

Unter dem Namen Diglykose beschrieb GAUTIER (Bl. II, 22, 145; B. 7, 1549) einen Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$, der sich beim Einleiten trockenen Chlorwasserstoffes in eine durch Eis gekühlte alkoholische Glykoselösung abscheiden, und durch Verdunsten der gesättigten Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, durch wiederholtes Aufnehmen des Rohproductes in Alkohol von 94 Proc., und durch Waschen mit Aether rein darstellen lassen sollte. Denselben Zucker erhält man nach DEMOLE (B. 12, 1936) durch Verseifen seines Octacetates, dessen Entstehung beim Kochen von Traubenzucker mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 160°, SCHÜTZENBERGER und NAUDIN beobachtet hatten (Bl. 12, 204).

Die Diglykose wird als eine weisse, amorphe, hygroskopische Masse beschrieben, die sich in Wasser und Alkohol leicht löst, nicht gährungsfähig ist, FEHLING'sche Lösung nicht reducirt, und beim Erhitzen mit Wasser auf 160° einen süssen reducirenden, sehr schwierig gährenden Zucker $C_6H_{12}O_6$ liefert, der nicht mit Glykose identisch sein soll.

Das Octacetat, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, bildet nach SCHÜTZENBERGER und NAUDIN (a. a. O.) eine amorphe, hellgelbe, geschmacklose Masse, die bei 40° schmilzt, in Wasser fast unlöslich ist, bei 10° das spec. Gew. 1,27 besitzt, sich bei 8° in 115 Thln., bei 10° in 105 Thln. 95procentigen Alkohols löst, und die Drehung $\alpha_D = +54{,}62°$ zeigt; beim Verseifen wird die Diglykose regenerirt

(DEMOLE, a. a. O.). In reinerer, krystallisirter Form stellten dieses Octacetat HERZFELD (A. 220, 219; Ö. 11, 639), sowie ERWIG und KÖNIGS (B. 22, 1464) dar, indem sie Traubenzucker mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat im Wasserbade erhitzten, und das Product sechs- bis achtmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirten. Das Octacetat scheidet sich aus heissem Alkohol, oder aus einem Gemische von Alkohol und Essigäther, in weissen Warzen ab, die bei 134° schmelzen und sehr bitter schmecken; es ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, zeigt Rechtsdrehung (für $c = 2{,}41$ $\alpha_D = +22{,}5°$), wirkt nicht reducirend, und geht bei halbstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink in das nämliche Glykose-Pentacetat vom Schmelzp. 112° über, das auch beim directen Acetyliren des Traubenzuckers mittelst Essigsäureanhydrid und Chlorzink, und zwar als Hauptproduct, gewonnen wird.

Ein anderes Diglykose-Octacetat glaubte FRANCHIMONT (B. 12. 1940) durch Acetyliren von d-Glykose mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat bei 100° erhalten zu haben: aus der heiss gesättigten ätherischen Lösung krystallisirte es in harten, weissen, blumenkohlartigen Gruppen vom Schmelzp. 100°, war stark rechtsdrehend, wurde durch concentrirte Schwefelsäure verkohlt, durch heisse Chromsäurelösung leicht angegriffen, und durch Phosphortrichlorid ohne heftige Reaction in einen chlorhaltigen Körper übergeführt. Später (Centr. 92b., 706; B. 25. R. 911) erklärte jedoch FRANCHIMONT dieses Diglykose-Octacetat für identisch mit jener Form des Glykose-Pentacetates, die beim gemässigten Acetyliren des Traubenzuckers (mit Natriumacetat, nicht mit Chlorzink) entsteht, und stellte infolge dessen die Existenz einer Diglykose überhaupt in Abrede; die nämliche Schlussfolgerung zog auch FISCHER (B. 26, 2402), der die, nach GAUTIER's Angaben dargestellte Diglykose, in Wirklichkeit als Aethylglykosid erkannte.

Den Arbeiten von FISCHER (a. a. O.), von MUSCULUS und MEYER (C. r. 92, 528) sowie von GRIMBERT u. LEFÈVRE (C. r. 103. 146) gemäss, scheint es nun zwar nicht geradezu unmöglich, dass infolge besonderer Umstände auch bei der GAUTIER'schen Condensation des Traubenzuckers mittelst Salz- oder Schwefelsäure, neben den Dextrin-ähnlichen Producten gewisse Zucker der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ entstanden, wie ja z. B. die letztgenannten Forscher Maltose (vermuthlich Isomaltose) als gegenwärtig angaben; jeden-

falls ist aber das Vorhandensein von Diglykose vorerst nicht bewiesen, und mit Rücksicht auf das FISCHER'sche Aethylglykosid auch nicht wahrscheinlich.

Ob dagegen ein ausreichender Grund vorliegt, auch die Diglykose aus dem Octacetate SCHÜTZENBERGER's aus der Liste der existirenden Körper zu streichen, könnte noch fraglich erscheinen. Zunächst erregt die Identificirung dieses Octacetates mit dem bei 134° schmelzenden Glykose-Pentacetate einige Zweifel, da das Octacetat, nach SCHÜTZENBERGER und NAUDIN (Bl. 12, 204) und nach HERZFELD (A. 220, 219), stark rechtsdrehend ist, während das Glykose-Pentacetat vom Schmelzp. 134° als optisch-inactiv, oder als kaum merklich rechtsdrehend bezeichnet wird (FRANCHIMONT, Centr. 92b., 706; B. 25, R. 911); ferner geht das Octacetat beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink in das stark rechtsdrehende Glykosepentacetat vom Schmelzp. 112° über (ERWIG und KÖNIGS, B. 22, 1464), und es ist daher nicht ausgeschlossen, dass infolge besonderer Umstände das bei 100° schmelzende und gleichfalls stark rechtsdrehende Product, das FRANCHIMONT (B. 12, 1940) für eine neue Form des Diglykose-Octacetates hielt, in Wahrheit das Glykose-Pentacetat vom Schmelzp. 112° war; endlich ist auch anzuführen, dass FISCHER (A. 274, 64; N. Z. 29, 64) durch Behandeln von α-Glykoheptose mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Acetylverbindung der Di-α-Glykoheptose erhielt (s. diese), welche durch Condensation der α-Glykoheptose in ganz gleicher Weise zu entstehen scheint, wie die Diglykose aus dem Traubenzucker. — Gegenwärtig erblickt jedoch FISCHER in diesem Körper nur eine isomere Hexacetyl-Glykoheptose, und ist daher überzeugt, dass sowohl das Diglykose-Octacetat SCHÜTZENBERGER's, als auch die aus ihm gewonnene Diglykose überhaupt nicht existiren.

## III. Derivate der Heptosen.

### A. Zucker $C_{13}H_{24}O_{12}$.

Ein Zucker $C_{13}H_{24}O_{12}$ entsteht, wie bereits oben erwähnt, bei der Reduction des Laktones der Milchzuckercarbonsäure mit Natriumamalgam; bei der Inversion zerfällt er in d-Galaktose und d-Glykoheptose, $C_{13}H_{24}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_7$ (FISCHER, B. 23, 937; REINBRECHT, A. 272, 197).

Einen analogen Zucker, dessen Inversion zur d-Glykose und d-Glykoheptose führt, liefert jedenfalls die Reduction des Laktones der Maltosecarbonsäure.

## B. Die Di-α-Glykoheptose.

Dieser Zucker $C_{14}H_{26}O_{13}$ ist bisher nur in Form seiner Dekacetyl-Verbindung $C_{14}H_{16}(C_2H_3O)_{10}O_{13}$ bekannt, welche FISCHER (A. 270, 64) erhielt, indem er 1 Thl. wasserfreies Natriumacetat in 4 Thln. heissem Essigsäureanhydrid auflöste, 1 Thl. gepulverte α-Glykoheptose zufügte, die Lösung 15 Minuten rückfliessend kochte, und sie hierauf in 10 Thle. Wasser eingoss. Das Acetat scheidet sich in weissen Flocken, anfangs jedoch zuweilen als dunkles, bald erstarrendes Oel aus, und giebt, aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle vier- bis fünfmal umkrystallisirt, weisse Nadeln vom Schmelzp. 131°. — Neuerdings ist jedoch FISCHER zur Ueberzeugung gelangt, dass eine Di-α-Glykoheptose ebensowenig existirt wie eine Diglykose, und dass das erwähnte Dekacetat in Wirklichkeit als β-Hexacetyl-Glykoheptose zu betrachten ist.

## IV. (Anhang.)

## Den Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ verwandte und isomere Körper.

### A. Die Lupeose.

Die Lupeose, eine, früher für ein Galaktan gehaltene Substanz, wurde schon von BEYER (L. V. 9, 177; 14, 164) und von EICHHORN (L. V. 9, 275) in den Lupinensamen bemerkt, jedoch erst von SCHULZE und STEIGER (B. 19, 827 und 20, 290; H. 11, 372; L. V. 34, 408; 36, 391; 39, 269; 41, 207), SCHULZE und WINTERSTEIN (B. 25, 2213), sowie CAMPANI und GRIMALDI (Centr. 88, 1550) rein dargestellt und näher untersucht.

Als Reservestoff, der bei der Keimung verbraucht wird, findet sich die Lupeose hauptsächlich in den Samen der gelben Lupine, zugleich mit grösseren Mengen Paragalaktan; die ungeschälten Samen enthalten 7 bezw. 11 Proc. der beiden Körper, die Samenschalen 5 bezw. 17 Proc., und die entschälten Samen 6 bis 10 bezw. 8 bis 10 Proc. Zur Darstellung der Lupeose zieht man die zerkleinerten Samen mit Alkohol von 80 Proc. aus, reinigt den Extract durch successives Behandeln mit Gerbsäure, Bleizucker und Phosphorwolframsäure von fremden Stoffen, und fällt schliesslich mit absolutem Alkohol; die weitere Reinigung geschieht ebenso wie die der Stachyose (s. diese), führte aber bisher zu keinem krystallisirten Producte.

Die reine Lupeose ist ein weisses, amorphes, zerfliessliches, hygroskopisches Pulver, das aus aneinandergehäuften mikroskopischen Kügelchen besteht, und im Wasserstoffstrome vorsichtig bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $(C_{12}H_{22}O_{11})_2$ oder $(C_{12}H_{22}O_{11})_3$ zu besitzen scheint; trocknet man jedoch bei 110°, so wird bereits unter beginnender Zersetzung Wasser abgegeben,

und es hinterbleibt ein Körper $C_{12}H_{20}O_{10}$ (?). Die Lupeose löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol und in Aether, und zeigt Rechtsdrehung (bei 100° getrocknet, für $c = 5$, $\alpha_D^{22} = +138°$; bei 110° getrocknet, für $c = 10$, $\alpha_D = +148{,}75°$). Durch Alkalien und FEHLING'sche Lösung wird sie nicht verändert, durch Natrium-, Ammonium-, und Magnesium-Sulfat, oder Natriumphosphat nicht gefällt (wie andere Colloïde nach POHL, H. 14, 154), durch überschüssige kochende Strontianlösung aber als unlösliche Strontianverbindung abgeschieden. Mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure, und beim Kochen mit verdünnten Säuren erhält man etwa 50 Proc. Galaktose und 50 Proc. eines Gemisches von Fruktose mit einem rechtsdrehenden Zucker, der weder Traubenzucker, noch Mannose, noch eine Pentose ist; die maximale Inversion tritt nach WINTERSTEIN (L. V. 41, 375) bei einstündigem Erhitzen mit zweiprocentiger Salzsäure ein, und liefert 78,63 Proc. der theoretischen Mengen Monosen, während bei anderthalbstündigem Kochen, infolge fortschreitender Zersetzung, ein viel geringerer Procentsatz erhalten wird. — Diastase wirkt nicht hydrolysirend.

Von den Verbindungen der Lupeose ist, ausser der oben erwähnten Strontiumverbindung, noch ein Acetat (Hexacetat?) bekannt; es ist eine weisse amorphe Masse vom Schmelzp. 101°, und löst sich in einem Gemenge von Alkohol und Essigsäure leicht, in Aether und Chloroform sehr leicht.

## B. Die Arabinsäure (Metapektinsäure).

### 1. Vorkommen und Entstehung; Darstellung.

Vorkommen und Entstehung. Die Arabinsäure bildet an Kalium, Calcium, und Magnesium gebunden, den Hauptbestandtheil des, aus der Rinde verschiedener Akazienarten ausfliessenden sogen. arabischen Gummis, sowie des Gummis der Kirsch-, Pflaumen-, und vielleicht auch anderer Obstbäume (BRACONNOT. A. ch. II, 28, 173; FRÉMY, A. ch. III, 24, 5); dieser Gummi ist als ein Ausscheidungsproduct zu betrachten, und entsteht nach HÖHNEL (Bot. 6, 156) in der Regel durch Umwandlung der Kohlenhydrate des Zellinhaltes (nicht der Zellmembran); das 1883 von BEYERINCK beobachtete, und von WIESNER (M. 6, 592) näher studirte sogen. Gummiferment kommt jedoch hierbei nicht in Betracht, und ist überhaupt nicht stets mit der Absonderung

des Gummis ursächlich verknüpft (REINITZER, H. 14, 452). Aus Arabinsäure besteht, nach SANDERSLEBEN, auch bis etwa zur Hälfte der Traganthgummi; in ihm, wie auch in den vorher erwähnten Gummiarten, ist ein Theil der Arabinsäure (zumeist an Basen gebunden), in löslicher Form vorhanden, ein anderer Theil aber in unlöslicher, die als Metarabin, Cerasin, Traganthin, u. s. f., bezeichnet wird; diese geht u. A. auch unter dem Einflusse gewisser Enzyme in die lösliche Form über (GARROS, Bl. III, 7, 625), doch verhalten sich hierbei nicht alle Gummiarten gleich; es löst z. B. das im Kirschgummi vorkommende Enzym zwar die unlösliche Arabinsäure des Kirsch- und Pflaumen-Gummis auf, nicht aber die des arabischen.

Mit der Arabinsäure identisch ist, wie SCHEIBLER nachwies (B. 1, 58 und 108; 6, 612; Z. 23, 288), die aus dem Rübenmarke durch Einwirkung der Alkalien entstehende Metapektinsäure. So weit sich aus den, von FRÉMY (J. pr. I, 45, 885; A. 67, 290) und einigen anderen Forschern ausgeführten Arbeiten über die Pektinstoffe ersehen lässt, scheinen auch die Rüben ursprünglich die sogen. Pektose zu enthalten, und zwar, nach SCHEIBLER, in der Regel in unlöslichem, ausnahmsweise aber auch in löslichem Zustande; die Pektose unverändert zu isoliren, ist nach BÉCHAMP (Bl. III, 7, 586) so gut wie unmöglich, da sie nicht nur durch alle Chemikalien, sondern auch schon durch heisses Wasser verändert, und theilweise hydrolysirt wird; ebenso wenig gelingt es, sie von den Aschenbestandtheilen zu trennen, die mit ihr chemisch verbunden, und daher durch blosse Dialyse nicht entfernbar sind (STÜDE, A. 131, 244).

Die als Pektose bezeichnete, in Wasser, Alkohol, und Aether unlösliche Substanz des Rübenmarkes, geht theilweise schon bei kurzem Kochen mit Wasser in Lösung, wie FRÉMY, DUBRUNFAUT, SCHEIBLER (N. Z. 3, 341), BATTUT (S. ind. 32, 285), WEISBERG (S. B. 17, 109; N. Z. 21, 325), u. A. beobachteten. Kocht man aber mit Wasser oder Alkohol völlig extrahirte Rübenschnitte 24 bis 30 Stunden mit Wasser oder vier Stunden mit verdünnter Oxalsäure (der Menge der vorhandenen Basen entsprechend), so gelingt es, wie WOHL und VAN NIESSEN fanden (Z. 39, 655 und 924), ihnen 33 bezw. 45 Proc. der Mark-Trockensubstanz zu entziehen; beim Kochen mit Wasser scheint wesentlich Pektin und Parapektin neben etwas Metapektinsäure zu entstehen, beim Kochen mit Säure aber auch Metapektin- und Parapektinsäure (FRÉMY, a. a. O.; BATTUT, a. a. O.).

Das Pektin, nach FRÉMY $C_{32}H_{48}O_{32}$ (?), ist eine weisse, amorphe, gelatinöse Masse, löst sich in Wasser, nicht aber in Alkohol, wird nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig (besonders alkoholischen), Baryt, und Kalk, in Form unlöslicher. nach BATTUT durch Kohlensäure nicht zersetzbarer Verbindungen gefällt, wirkt nicht reducirend, und ist nach FRÉMY, sowie nach HERZFELD (Z. 41, 667) optisch-inactiv; BATTUT (a. a. O.), sowie CHEVRON und DROIXHE (S. B. 22, 491; S. ind. 42, 121), erklären es für drei- bis viermal stärker rechtsdrehend als Rohrzucker. da sie aber verdünnte Salzsäure zur Reinigung ihres Präparates anwandten, so ist, mit Rücksicht auf die Beobachtungen BÉCHAMP's. die unveränderte Natur ihres Pektines zweifelhaft. Verdünnte Säuren hydrolysiren bei längerem Kochen das Pektin, und ergeben daraus Arabinose und Galaktose (WOHL und VAN NIESSEN, a. a. O.; BAUER, L. V. 41, 477); in Uebereinstimmung hiermit stehen die beträchtlichen Mengen von Schleimsäure (11 bis 13 Proc.), die man bei der Oxydation des trockenen zuckerfreien Rübenmarkes erhält (HERZFELD, Z. 39, 561; LIPPMANN, Z. 39. 643). Kochende Alkalien oder Erdalkalien erzeugen aus dem Pektin als Endproduct Metapektin- oder Arabinsäure (siehe unten).

Parapektin bildet sich nach FRÉMY, BATTUT, MANGIN (Centr. 94 b., 469) und HERZFELD (Z. 41, 667), bei andauerndem Kochen der Pektose oder des Pektins mit Wasser; aus dem heissen wässerigen Extracte des Rübenmarkes durch Bleiessig gefällt, aus dem Bleisalze mittelst verdünnter Oxalsäure frei gemacht, durch absoluten Alkohol wiederholt gefällt und entwässert, und schliesslich bei 70 bis 80° getrocknet, ist es eine glasglänzende, blätterige Masse von schwach saurer Reaction, quillt mit Wasser auf, löst sich in Alkalien und Ammoniak, und zeigt Rechtsdrehung. Die Oxydation ergiebt bis 30 Proc. Schleimsäure, die Destillation mit Salzsäure bis 14,2 Proc. Furfurol, es sind also offenbar auch hier Galaktose- und Arabinose-liefernde Gruppen zugegen; nach HERZFELD scheint sich die Furfurolgebende Substanz isoliren oder wenigstens concentriren zu lassen. wenn man eine ammoniakalische Parapektinlösung mit Chlorcalcium fällt, da das Kalksalz bis 40 Proc. seines organischen Bestandtheiles an Furfurol liefert. Vielleicht steht die Arabinoseliefernde Substanz dem Arabane ULLIK's (Ö. 23, 268) nahe, — dessen neutrale Reaction seine Identificirung mit Arabinsäure (SCHEIBLER, N. Z. 33, 20) keinesfalls gestattet —, die Galaktose-

liefernde Substanz aber dem $\gamma$-Galaktane LIPPMANN's (B. 20, 1001; Z. 37, 468).

Erwärmt man Pektose, Pektin oder Parapektin mit sehr verdünnten Säuren, so erhält man nach FRÉMY (a. a. O.) zunächst Metapektin, eine weisse, in Alkohol unlösliche, schwach saure, durch Chlorbaryum fällbare Masse; verdünnte kalte Alkalien, auf die nämlichen Substanzen einwirkend, erzeugen in erster Linie Pektosinsäure $C_{32}H_{46}O_{31}$ (?), die jedoch auch durch ein (entgegen FRÉMY) lösliches Enzym, die sog. Pektase, direct aus Pektin gebildet werden soll, — ein Vorgang, der aber nach BERTRAND und MALLÈVRE (C. r. 120, 110) ausschliesslich bei gleichzeitiger Gegenwart von Erdalkalien stattfindet, bei Anwesenheit von nur wenig Pektase bereits durch Spuren freier Säuren gestört oder gehindert wird, und in seinem Verlaufe daher völlig von den Mengenverhältnissen zwischen freier Säure, Pektase und Alkalien abhängt. Heisse Alkalien hingegen ergeben Pektinsäure, und weiterhin Parapektinsäure und Metapektinsäure.

Pektinsäure, nach FRÉMY $C_{32}H_{44}O_{30}$ (?), entsteht nach ULLIK (Ö. 21, 546; 23, 268) am reichlichsten bei zwei- bis dreistündigem Kochen von Pektose oder Pektin mit kleinen Mengen verdünnter Alkalien; FRÉMY glaubt, dass auch sie aus der Pektose durch ein Enzym abgespalten werden könne, während nach BERTRAND und MALLÈVRE (a. a. O.) diese Reaction nur bei Anwesenheit von Erdalkalien stattfindet, und pektinsaure Salze, nicht aber freie Pektinsäure liefert. Pektinsäure ist eine weisse, amorphe, gallertige, nicht dialysirbare Masse, löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether, leicht aber in Alkalien, Ammoniak, und deren Neutralsalzen, zeigt nach ULLIK ein hohes Drehungsvermögen (etwa $\alpha_D = +186$ bis $+300^0$), und bildet leicht lösliche, gut dialysirbare Alkalisalze, während alle übrigen Salze unlöslich und gelatinös sind. Bei der Oxydation der Pektinsäure mit Salpetersäure erhielt schon REGNAULT (J. pr. I, 14, 270) Schleimsäure; auch ULLIK (a. a. O.) konnte bis 80 Proc. derselben abscheiden, bemerkte jedoch, dass sich hierbei Pektinsäuren verschiedenen Ursprunges und verschiedener Darstellung ganz abweichend verhalten: während einige den erwähnten hohen Procentsatz Schleimsäure liefern, geben andere nur wenig, und noch andere gar keine Schleimsäure, und zwar sind die ersteren die am stärksten rechtsdrehenden (bis $\alpha_D = +300^0$), und werden bei der Hydrolyse vorwiegend in Galaktose übergeführt, während die letzteren fast nur oder nur Arabinose entstehen lassen.

Lässt man auf Pektose, Pektin, Parapektin und Pektinsäure heisse Alkalien im Ueberschusse einwirken, so bilden sich Para- und Metapektinsäure. Die Parapektinsäure, nach FRÉMY $C_{24}H_{43}O_{23}$ (?), ist weiss, amorph, schwach sauer, löslich in Wasser, zeigt, wie BATTUT angiebt, starke Rechtsdrehung, wirkt reducirend, wird durch Chlorbaryum gefällt, und giebt bei der Oxydation bis 33 Proc. Schleimsäure (HERZFELD, Z. 40, 688). Vermuthlich ist sie mit der von ULLIK (a. a. O.) beschriebenen direct aus Rübenmark erhaltenen Säure identisch, die dieser stark reducirend und rechtsdrehend ($\alpha_D = +69{,}8^0$) befand; doch sollen auch hier, je nach der Beschaffenheit des Ausgangsmateriales, und nach der Energie der Alkalieinwirkung, Säuren von weit geringerer Rotation, ja auch linksdrehende (bis $\alpha_D = -29{,}1^0$ herab) entstehen.

Die Metapektinsäure oder Arabinsäure, das Endglied der Umwandlung der ganzen Reihe der Pektinstoffe durch Alkalien, zeigt ebenfalls ähnliche Schwankungen im Drehungsvermögen, in der Menge und Art der bei der Hydrolyse entstehenden Zuckerarten, und im Verhalten bei der Oxydation mit Salpetersäure (s. unten); offenbar sind auch in ihr noch verschiedene Mengen jener Galaktose- und Arabinose-liefernden Gruppen vorhanden, die nach WOHL und VAN NIESSEN (Z. 39, 655 und 924), sowie nach HERZFELD (Z. 41, 667), schon in der Pektose und im Pektin anzunehmen sind, und deren Combination nach mannigfaltigen Verhältnissen eine Erklärung für die wechselnden Eigenschaften der Pektinderivate zu bieten vermag. So z. B. scheint, nach HERZFELD, unter sonst gleichen Umständen eine desto stärker linksdrehende Arabinsäure erhalten zu werden, je mehr Arabinose-liefernde Gruppen im Pektin vorhanden sind; ULLIK (Ö. 23, 272) beobachtete ebenfalls einen ähnlichen Einfluss der Galaktose- und Arabinose-liefernden Gruppen des Pektins, und vermochte auch deren Vorhandensein in unzweideutiger Art nachzuweisen: Lässt man nämlich entzuckertes Rübenmark einige Tage mit einprocentiger Salzsäure stehen, presst ab, concentrirt das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur, fällt mit Alkohol löst die gallertige Masse in Wasser, und digerirt eine Stunde mit einprocentiger Salzsäure bei 60°, so giebt das Filtrat, fractionirt mit Alkohol gefällt, zweierlei Niederschläge; der erste ist, nach wiederholtem Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, eine weisse, schwach saure, durch Chlorbaryum und Bleiessig fällbare Masse, die starke Rechtsdrehung zeigt ($\alpha_D = +167{,}4^0$), und bei

der Oxydation 20 Proc. Schleimsäure liefert; der zweite ist, ebenso gereinigt, eine amorphe, weisse, saure Substanz, wird nicht durch Chlorbaryum, wohl aber durch Bleiessig niedergeschlagen, zeigt geringere Rechtsdrehung ($\alpha_D = + 123{,}8^0$), liefert bei der Oxydation keine Schleimsäure, giebt aber mit Phloroglucin und Salzsäure eine intensive Reaction auf Pentosen oder Pentosane.

Darstellung. Zur Darstellung der Arabinsäure aus arabischem Gummi sind nach BÉCHAMP (Bl. III, 7, 586) fast alle älteren Methoden ungeeignet, weil sie sich der Alkalien oder der mineralischen Säuren bedienen, die bereits Veränderungen der ursprünglichen Substanz bedingen. Am besten ist es, den Gummi in etwa 2 Thln. Wasser zu lösen, den Gummischleim mit Essigsäure zu mischen, nach dem Filtriren mit Essigsäure auszuwaschen, wiederholt in Wasser zu lösen und mit Alkohol zu fällen, mit Alkohol zu waschen, und schliesslich über Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur zu trocknen; auch die Dialyse in essigsaurer Lösung ist zur Reinigung der Substanz anwendbar.

Zur Darstellung von Arabinsäure aus Rüben wird Rübenbrei wiederholt abgepresst und mehrere Stunden mit kaltem Alkohol von 85 Proc. macerirt; die neuerlich abgepresste Masse trägt man in siedendes Wasser ein, vertreibt die Reste des Alkohols durch Kochen, versetzt bis zur stark alkalischen Reaction mit Aetzkalk, und kocht längere Zeit am Wasserbade, wodurch die Arabinsäure in Lösung geht. Man filtrirt, sättigt mit Kohlensäure, dampft ein, säuert das Filtrat mit Essigsäure oder Salzsäure an, fällt mit Alkohol, und reinigt das ausgeschiedene Rohproduct durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol; bringt man die concentrirte wässerige Lösung in einen hohen schmalen Cylinder, setzt nur wenig Alkohol zu, und lässt mehrere Wochen stehen, so bildet sich ein Niederschlag, der fast alle Aschenbestandtheile enthält, und das Filtrat giebt dann sofort reine Arabinsäure (SCHEIBLER, Z. 23, 288).

Aus Melasse, die zuweilen grössere Mengen Arabinsäure enthält (BODENBENDER und PAULY, Z. 27, 975; LIPPMANN, Ö. 18, 33), lässt sich diese nicht mit Vortheil abscheiden. Dass Arabinsäure durch eine eigenthümliche Gährung, sowie durch Einwirkung von Kalk auf Rohrzucker und andere lösliche Kohlenhydrate des Rübensaftes darstellbar sei (BATTUT, S. ind. 32, 285; PELLET, S. ind. 32, 390), ist unbewiesen, und muss entschieden bezweifelt

werden; das Nämliche gilt für die vermeintliche Darstellung aus der sogen. Oxycellulose, da diese nach TOLLENS und FLINT (A. 272. 288) überhaupt in keinem Zusammenhange mit den Pektinstoffen steht.

## 2. Eigenschaften.

Nach NEUBAUER (A. 102, 105) und SCHEIBLER (a. a. O.) hat die reine Arabinsäure die Formel $(C_{12}H_{22}O_{11})_n$, während O'SULLIVAN (N. 48, 301; 61, 23; 64, 271) ihr, hauptsächlich auf Grund gewisser Zersetzungsweisen (s. unten), eine weit verwickeltere Zusammensetzung, $C_{89}H_{142}O_{74}$ oder $C_{91}H_{142}O_{74}$ zuschreibt. Die nach RAOULT's Methode bestimmte Moleculargrösse ist nach GLADSTONE und HIBBERT (N. 59, 277), sowie nach SABANEJEFF (Z. Ph. 9, 89), sehr hoch, annähernd 30000; doch weist ARMSTRONG (N. 60, 46) mit Recht auf die Unzuverlässigkeit solcher Messungen hin.

Die reine Arabinsäure ist nach FRÉMY, NEUBAUER und SCHEIBLER (a. a. O.) feucht eine milchweisse, in Wasser leicht lösliche, trocken eine weisse, glasige, amorphe, in Wasser nur langsam aufquellende Masse; die wässerige Lösung ist sauer, zersetzt Carbonate, und wird, wenn sie absolut rein, und von jeder mechanischen Verunreinigung frei ist, durch Alkohol nur dann gefällt, wenn man einige Tropfen Mineralsäure hinzusetzt. HERZFELD (Z. 41, 667) gewann Arabinsäure durch Kochen von Pektin mit Kalk als feines gelbliches, hygroskopisches, zerfliessliches Pulver, durch Kochen von Parapektinsäure mit Kalk aber als rein weisse, feste, pulverige Masse. Erwärmt man Arabinsäure auf über 100°, so giebt sie 1 Mol. Wasser ab, und geht in das unlösliche Metarabin über, das die Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})$ besitzen soll, in Wasser nur froschlaichartig aufquillt, und in concentrirter Schwefelsäure unlöslich ist (GARROS, Bl. III, 7. 625); Arabinsäuren verschiedener Herkunft verhalten sich jedoch hierbei in ziemlich abweichender Weise (BARFOED, J. pr. II. 11. 186). Nach FRÉMY entsteht Metarabin auch beim vorsichtigen Vermischen einer concentrirten Arabinsäurelösung mit concentrirter Schwefelsäure; erwärmt man es mit Alkalilauge oder Kalkwasser, und fällt die neutralisirte Lösung mit Alkohol, so erhält man stets wieder lösliche Arabinsäure zurück.

Das Drehungsvermögen reiner, mittelst Essigsäure abgeschiedener Arabinsäure beträgt nach BÉCHAMP (Bl. III, 7, 586; C. r. 51 255) $\alpha_D = -35$ bis $-36°$, nach O'SULLIVAN (a. a. O.) $\alpha_j = -25$

bis — 27°. SCHEIBLER beobachtete viel höhere Zahlen, $\alpha_j = -98{,}5°$, fand jedoch die Arabinsäure der Rüben zuweilen auch erheblich rechtsdrehend; GUICHARD (Bl. III, 9, 19) erklärt diese Unterschiede durch die wechselnde Menge, in der die Galaktose- und Arabinose-liefernden Gruppen vorhanden sind, und die ebenso auch die Rotation des ursprünglichen arabischen Gummis innerhalb weiter Grenzen variiren lässt; SCHEIBLER giebt für verschiedene Sorten 28,8 bis 30° Linksdrehung und 37,5° bis 46,1° Rechtsdrehung an, GUICHARD 14,4° bis 64° Linksdrehung und 42,6° bis 84,3° Rechtsdrehung. — Zusatz kleiner Mengen Bleiessig macht die linksdrehenden Lösungen der Arabinsäure stark rechtsdrehend (DEGENER, Z. 35, 135).

Die Verbrennungswärme der Arabinsäure beträgt, nach STOHMANN (Z. Ph. 6, 334), bei constantem Volum 4004 cal. für 1 g und 1369,4 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 1369,4 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme ist 517,6 Cal.

Erhitzt man Arabinsäure in wässeriger Lösung längere Zeit auf 100°, so tritt Zersetzung ein, die Linksdrehung nimmt ab und geht schliesslich in Rechtsdrehung über, die Reaction wird erheblich stärker sauer, und es stellt sich beträchtliches Reductionsvermögen ein (BÉCHAMP, Bl. III, 7, 586); unter den Zersetzungsproducten ist viel Furfurol vorhanden, das SCHIFF (B. 20, 451) auch beim Erhitzen der trockenen Arabinsäure beobachtete. Erhitzt man Arabinsäure mit Wasser auf 160°, so entsteht ein reducirender, aber nicht gährungsfähiger Zucker (MUNK, H. 1, 357); bei der Kalischmelze erhält man Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, etwas Bernsteinsäure, und vielleicht auch etwas Protocatechusäure (GOTTLIEB, A. 52, 122; HLASIWETZ und BARTH, A. 138, 76), bei der trockenen Destillation mit Kalk viel Aceton und geringe Mengen Furfuranderivate (FRÉMY, A. 15, 281).

Chlor giebt, nach HLASIWETZ und BARTH (A. 122, 96), bei gemässigter Einwirkung d-Galaktonsäure, bei energischer Einwirkung Kohlensäure und Humusstoffe; Jod liefert Jodwasserstoff und Jodoform (MILLON, C. r. 31, 828). Durch Oxydation mit Salpetersäure erhielten GUÉRIN-VARRY (A. 4, 255) und LIEBIG (A. 113, 4) Schleimsäure, Zuckersäure, Rechtsweinsäure und Oxalsäure. Nach MAUMENÉ (Chz. 17, 134) soll die Salpetersäure zunächst ein Polymerisationsproduct ergeben, dessen weitere Oxydation zu Schleimsäure viel leichter und glatter erfolgt, als die der Arabinsäure selbst; BÉCHAMP (Chz. 16, 1279) erhielt so 14

bis 38 Proc. Schleimsäure, und zwar frei von Oxalsäure, welche letztere nach GUICHARD (Bl. III, 9, 19) erst entsteht, wenn man die von der Schleimsäure abfiltrirte, noch linksdrehende Lösung weiter mit Salpetersäure behandelt.

Beim anhaltenden Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure liefert die Arabinsäure etwas Lävulinsäure (BENTE, B. 9, 1157), beim Destilliren mit starker Salzsäure viel Furfurol (HERZFELD, Z. 41, 667). Je nach der Menge der vorhandenen Arabinose- und Galaktose-liefernden Gruppen, wechseln natürlich auch die Mengen des Furfurols bezw. der Schleimsäure; aus der linksdrehenden Arabinsäure z. B., die HERZFELD aus Pektin darstellte, gewann er 15,3 Proc. Furfurol und 11,5 Proc. Schleimsäure, aus der rechtsdrehenden Arabinsäure (aus Parapektinsäure gewonnen) aber 5,9 Proc. Furfurol und 41,7 Proc. Schleimsäure.

Bei der Hydrolyse der Arabinsäure mittelst verdünnter Mineralsäuren erhielt SCHEIBLER als Hauptproduct Arabinose, während in den Mutterlaugen eine durch Bleiessig und alkoholisches Barythydrat fällbare Säure, und eine syrupöse gährungsfähige Zuckerart zurückblieb; nach einer Mittheilung LIPPMANN'S Z. 39, 660) war es SCHEIBLER zwar nicht entgangen, dass bei der Behandlung dieses syrupösen Zuckers mit Salpetersäure Schleimsäure entstehe, er unterliess es jedoch, denselben mit Galaktose zu identificiren, obwohl BERTHELOT schon 1860 einen, von BIOT und PERSOZ durch Kochen arabischen Gummis mit Schwefelsäure erhaltenen Zucker, richtig als Galaktose erkannt hatte. Erst durch die Arbeiten von KILIANI (B. 13, 2304; 15, 34) und CLAËSSON (B. 14, 1270) wurde daher die Entstehung der Galaktose endgültig festgestellt, auch erkannten diese bereits, dass Galaktose hauptsächlich aus jenen Arabinsäuren gebildet werde, die bei der Oxydation viel Schleimsäure ergeben. Andere als die genannten Zuckerarten wurden von den angeführten Forschern nicht beobachtet; bemerkenswerth ist es, dass nach HERZFELD (Z. 41, 667) und GUICHARD (Bl. III, 19, 9) alle Arabinsäuren, sowohl die rechts- als die links-drehenden, Galaktose und Arabinose, jedoch in wechselnden Mengen ergeben, so dass nach der Hydrolyse stets Rechtsdrehung vorhanden ist, nach GUICHARD $\alpha_D = +51$ bis $+75^0$.

Nach O'SULLIVAN (a. a. O.) sind jedoch Arabinose und Galaktose nur die Endstufen eines sehr verwickelten, in seinen Einzelheiten noch bei Weitem nicht klargelegten hydrolytischen Vorganges, der überdies bei verschiedenen Gummiarten nicht

gleichmässig verläuft, sondern z. B. beim arabischen Gummi zu optisch-inactiven, beim sogen. Geddagummi aber zu rechtsdrehenden Zwischenproducten führt ($\alpha_D = +37$ bis $+110^0$). Die Zusammensetzung der letzteren scheint $(C_{10}H_{16}O_8)_m . (C_{12}H_{20}O_{10})_n . C_{23}H_{32}O_{19}$, und $(C_{10}H_{16}O_8)_m . C_{12}H_{20}O_{10})_n . C_{23}H_{30}O_{18}$ zu sein, wobei *m* zwischen 1 und 9, und *n* zwischen 2 und 4 variirt; sie sind schwache Säuren und zerfallen weiterhin in Arabinon oder Di-Arabinose $C_{10}H_{18}O_9$ (s. diese) bezw. Arabinose, und in einfachere Säuren $(C_{12}H_{20}O_{10})_m . C_{23}H_{28}O_{17}$, bei denen *m* 3 bis 5 beträgt; diese sind schwach rechtsdrehend ($\alpha_D = +20$ bis $30^0$), und liefern erst bei mehrstündiger weiterer Hydrolyse d-Galaktose und Geddinsäure, $C_{23}H_{38}O_{22}$, eine noch nicht näher untersuchte Substanz von hoher Rechtsdrehung ($\alpha_D = +171^0$). Angesichts der Unsicherheit aller dieser Verhältnisse lässt es sich zur Zeit nicht entscheiden, inwieweit die Anschauungen von Fischer und Meyer (B. 22, 1943), sowie von Fischer und Beensch (B. 27, 2483) berechtigt sind, denen zufolge die Arabinsäure eine der Lakto- und Maltobionsäure analog constituirte Glykosidosäure sein soll.

Die Arabinsäure ist in verdünnter wässeriger Lösung der Milchsäuregährung fähig, und liefert hierbei fast nur Milchsäure, neben wenig Alkohol (Berthelot, A. ch. III, 50, 365); durch Bacillus amylobacter wird sie auch in Buttersäuregährung versetzt (Prazmovski und van Tieghem, B. 12, 2087), und durch einen ähnlichen Bacillus in Sumpfgasgährung (Popoff und Hoppe-Seyler, H. 10, 401). Invertin, Diastase, Pankreatin und Ptyalin verändern die Arabinsäure nicht, Pepsin soll sie jedoch zu hydrolysiren vermögen (Fudakowski, B. 11, 1069).

### 3. Die Verbindungen der Arabinsäure.

Dinitro-Arabinsäure, $C_{12}H_{18}(NO_2)_2O_{10}$, eigentlich Dinitro-Metarabin, erhält man beim Erwärmen von 1 Thl. arabischen Gummis mit 3 Thln. rauchender Salpetersäure, als weisse, amorphe, in starkem Alkohol lösliche, rechtsdrehende, leicht verpuffende Masse (Béchamp, C. r. 51, 265).

Tetranito-Arabinsäure, $C_{12}H_{16}(NO_2)_4O_{10}$, entsteht beim Lösen von 1 Thl. arabischen Gummis in einem Gemische von 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 3 Thln. Schwefelsäure, und Fällen mit Wasser; sie ist weiss, amorph, rechtsdrehend und explosiv (Béchamp, a. a. O).

Tetracetyl-Arabinsäure, $C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$, bildet sich als amorphe, in Wasser unlösliche Masse, beim Erwärmen von Arabinsäure mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 150° (SCHÜTZENBERGER und NAUDIN, Bl. 12, 200).

Hexacetyl-Arabinsäure, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$, entsteht beim Erhitzen von Arabinsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 180°, und giebt beim Verseifen mit Alkalien wieder unveränderte lösliche Arabinsäure zurück (SCHÜTZENBERGER und NAUDIN, a. a. O.).

Verbindungen mit Basen. Durch Versetzen von Arabinsäurelösung mit Alkalien, Kochen, und Fällen mit Alkohol, erhält man nach NEUBAUER (A. 102, 105) die Salze $(C_{12}H_{22}O_{11})_3 . K_2O$ und $(C_{12}H_{22}O_{11})_3 . Na_2O$; sie sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, wirken, entgegen der freien Arabinsäure, deutlich reducirend (BATTUT, S. ind. 32, 285), und werden durch Neutralsalze, besonders durch Ammoniumsulfat, nicht gefällt (POHL, H. 14, 151).

Mit den Erdalkalien entstehen auf die oben angegebene Weise verschiedene, nur ungenügend untersuchte Salze, z. B. $(C_{12}H_{20}O_{10})_2 . CaO$, $C_{12}H_{20}CaO_{11} + C_{12}H_{22}O_{11}$, $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 . CaO$, $(C_{12}H_{20}O_{10})_4 . BaO$, u. s. f. (NEUBAUER, a. a. O.); die neutralen sind in Wasser löslich, die basischen unlöslich, und keines derselben wirkt reducirend (BATTUT, S. ind. 32, 285). Nach PRINSEN-GEERLIGS (Chz. 16, R. 280) fällt jedoch das gelbliche, schwer lösliche Baryumsalz $C_{12}H_{18}Ba_2O_{11}$ aus alkalischer Kupferlösung einen blauen, beim Kochen unveränderlichen Niederschlag.

Beim Kochen mit Kupfercarbonat entsteht die Verbindung $C_{12}H_{20}CuO_{11} + C_{12}H_{22}O_{11}$ (STAEDELER, A. 111, 26); Eisenchlorid und Eisenoxydhydrat erzeugen gallertige, in Wasser und Alkohol ganz unlösliche Niederschläge (LANDWEHR, H. 8, 165; MASINO, A. ph. III, 15, 216); ein Kalium und Chrom enthaltendes Salz bildet sich beim Belichten einer Mischung von arabinsaurem Kalium und Kaliumdichromat (EDER, J. pr. II, 19, 299), ein Ruthenium enthaltendes beim Vermischen von Arabinsäure mit ammoniakalischem Rutheniumoxychlorid (MANGIN, C. r. 116, 653). Durch alkoholischen oder ammoniakalischen Bleiessig, nicht aber durch Bleizucker, wird Arabinsäure schon in der Kälte vollständig gefällt, und es entsteht das Salz $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 . 2PbO$ (SCHEIBLER, a. a. O.; BATTUT, a. a. O.; GARROS, Bl. III, 7, 625); selbst in einer wässerigen Lösung von der Verdünnung 1:10000

tritt, besonders beim Erwärmen, mit Bleiessig noch deutliche Trübung ein.

Die dicken Gallerten, die beim Zusatze von Borax, Natriumsilicat, und anderen Salzen, zu Arabinsäurelösungen ausfallen, sind bisher nicht näher untersucht.

Eiweissverbindungen. Arabinsäure fällt aus Eiweisslösung eine amorphe flockige Verbindung, die in einem Ueberschusse der Säure in der Kälte löslich ist, beim Erwärmen aber wieder coagulirt (GÜNSBERG, Centr. 63, 461); eine ähnliche Verbindung mit dem sogen. Pflanzenleim ist gleichfalls bekannt (GRAHAM, Centr. 62, 929). Durch heisses Kalkhydrat werden beide zersetzt (WACHTEL, Ö. 8, 856).

#### 4. Nachweis und Bestimmung der Arabinsäure.

Sichere Methoden zur Erkennung der Arabinsäure sind nicht bekannt; nach IHL (Chz. 9, 231) färbt sie sich mit α-Naphtol in saurer Lösung roth, mit β-Naphtol lichtgelb, mit Resorcin gelbgrün bis dunkelgrün, mit Pyrogallol gelbroth, und mit Phloroglucin cochenilleroth, welche letztere Färbung auch beim Verdünnen mit Wasser beständig bleibt.

Zur Bestimmung der Arabinsäure lässt sich weder die Oxydation mit Schleimsäure, noch die Destillation mit Salzsäure anwenden, da Arabinsäuren verschiedener Herkunft und Darstellung sehr wechselnde Mengen Schleimsäure und Furfurol liefern (s. oben); nach LANDWEHR (H. 8, 165) scheint die unlösliche Eisenverbindung zur Abscheidung der Arabinsäure brauchbar zu sein.

### C. Das Pararabin.

Das Pararabin wurde von REICHARDT (Z. 25, 803; B. 8, 807) im Zellgewebe der Rübe und Möhre entdeckt, und soll bis 54 Proc. des Rübenmarkes betragen; jedenfalls steht es mit den, bei Besprechung der Arabinsäure erwähnten Pektinstoffen in nahem Zusammenhange, ohne dass jedoch über die Art desselben erwünschte Klarheit herrscht. Pararabin soll ferner, nach REICHARDT (a. a. O.), sowie nach GREENISH (Centr. 81, 649), ein wesentlicher Bestandtheil der Agar-Agar genannten Pflanzengallerte, sowie ähnlicher, aus dem Thallus anderer Algen, und aus einigen Moosarten (z. B. dem Ceylonmoose) gewonnener Gallerten sein; 2 bis 3 Proc. Pararabin finden sich auch im nordamerikanischen Yamp, d. i. die Wurzel von Carum Gairdneri (TRIMBLE,

Chz. 15, R 344), und 0,5 bis 0,7 Proc. in den Samen der ostindischen Randia dumetorum (VOGTHERR, A. ph. 232, 489).

Dargestellt wird das Pararabin nach REICHARDT, indem man abgepressten Rübenbrei mit Wasser und mit Alkohol völlig auswäscht, sodann mit einprocentiger Salzsäure digerirt, und schliesslich die saure Lösung mit starkem Alkohol fällt.

Das reine Pararabin, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist ein weisses, zerreibliches Pulver, das in Wasser gallertig aufquillt, sich in verdünnten Mineralsäuren löst und aus dieser Lösung durch Alkohol und Alkalien gefällt wird, und keine sauren Eigenschaften besitzt; bei längerer Berührung mit Alkalien, namentlich mit heissen, löst sich das Pararabin langsam auf, und geht vollständig in Arabinsäure über. Bei der Kalischmelze entstehen Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, und eine aromatische Säure.

Die Oxydation mit Salpetersäure giebt Oxalsäure, Weinsäure, Zuckersäure, und Schleimsäure, so dass jedenfalls Galaktosebildende Gruppen vorhanden sein müssen; REICHARDT erhielt auffälligerweise bei der Hydrolyse des Pararabins mit verdünnter Schwefelsäure keinen Zucker (wenigstens keine Arabinose), nach BAUER (J. pr. II, 30, 375; N. Z. 14, 154) liefert aber das Pararabin aus Agar-Agar Galaktose, und nach GREENISH das Pararabin des Ceylonmooses Galaktose und auch d-Glykose.

Mit Baryt und Blei ergiebt das Pararabin die unlöslichen Verbindungen $(C_{12}H_{20}BaO_{11})_2 + 3H_2O$, und $(C_{12}H_{21}O_{11})_2 . Pb$.

## D. Die Hydrocellulose.

Die Hydrocellulose bildet sich nach GIRARD (C. r. 88, 1322) bei längerer Berührung von Cellulose mit concentrirter Schwefelsäure (45° Bé.), Salzsäure (21° Bé.), und Salpetersäure (43° Bé.), bei der Einwirkung feuchter Dämpfe von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Fluorwasserstoff, Salpetersäure und Schwefelsäure, sowie beim anhaltenden Erwärmen der mit obigen Säuren imprägnirten Cellulose auf 100°. Salpetersäure, die zugleich stets auch Nitroverbindungen erzeugt, wirkt nach GUICHARD (Bl. III, 7, 554) weniger energisch als Schwefelsäure, und Fluorwasserstoff nach JEANMAIRE (Chz. 16, 616 und 759) weniger energisch als Chlorwasserstoff; noch schwächer erweist sich die Phosphorsäure, und die Oxalsäure reagirt erst bei 100° unter Druck, die Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure und Ameisensäure bei 110° unter Druck. Es erzeugen ferner

Hydrocellulose: Chlor und Brom (WITZ, Mon. III, 14, 1161), Kaliumpermanganat (CROSS und BEVAN, N. 59, 135), Zinkchlorid und Aluminiumchlorid (MANGIN, C. r. 113, 1069), sowie gesättigte Lösungen von alkoholischem Kali und Natron (MANGIN, a. a. O.). Endlich geht Cellulose auch beim dreistündigen Kochen mit Wasser unter 20 Atmosphären Druck vollständig in Hydrocellulose über (TAUSS, D. 273, 276); identisch mit dieser dürfte auch das sogen. Amyloïd sein, das man durch Lösen von 1 Thl. Cellulose in 30 Thln. verdünnter Schwefelsäure (4 Thle. $H_2SO_4$ auf 1 Thl. Wasser), und Fällen der Lösung mit Wasser erhält (FERWER, D. 159, 218; FLECHSIG, H. 7, 526).

Eine mit Hydrocellulose identische Substanz soll sich zu 17 bis 18 Proc. in den Früchten der ostindischen Randia dumetorum vorfinden (VOGTHERR, A. ph. 232, 489).

Die reine Hydrocellulose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist eine weisse, zerreibliche Masse, löst sich leicht in heisser einprocentiger Kalilauge und fast momentan in Kupferoxydammoniak, und zeigt nach LEVALOIS (C. r. 98, 752) in dieser Lösung Rechtsdrehung ($\alpha_D = +19,5^0$); sie nimmt schon bei 50° unter Gelbfärbung Sauerstoff auf, schwärzt sich bei 100° unter Bildung reducirender Substanzen, die auch beim Erhitzen mit 10 Thln. einprocentiger Kalilauge auf 160° entstehen, quillt in concentrirter Kalilauge auf, und liefert beim Erhitzen mit einem Ueberschusse derselben schon bei 100° 14 Proc., bei 150° 20 Proc. und bei 250° 33 Proc. Essigsäure, neben Oxalsäure (bis 53,5 Proc.), Milchsäure, Aceton, Methylalkohol, und Wasserstoff; in Gegenwart von Oxydationsmitteln, z. B. Eisenoxyd, kann man sogar bis 42 Proc. Essigsäure erhalten (CROSS und BEVAN, Chz. 16, 1863 und Centr. 93, 407; ISAAC, N. 66, 39).

Hydrocellulose bläut sich mit Jod, und färbt sich in alkalischer Lösung mit Congoroth, in saurer mit Orseillin und Croceïn (MANGIN, a. a. O.); sie löst sich leicht in Säuren, auch in kochendem Essigsäureanhydrid, und wird rasch und vollständig zu Traubenzucker hydrolysirt; Salpetersäure erzeugt aus ihr die nämlichen Nitroverbindungen wie aus Cellulose (GIRARD, C. r. 89, 170; A. ch. V, 24, 237).

## Dritter Theil.

# Trisaccharide.

---

## A. Die Raffinose (Melitriose, Gossypose).

### 1. Vorkommen, Entstehung, Darstellung.

Vorkommen. In der, von einigen australischen Eucalypteen (z. B. Eucalyptus viminalis und Eucalyptus gunnii), vermuthlich infolge Verletzung durch die Stiche gewisser Cicaden ausgeschiedenen Manna, findet sich, wie bereits MUDIE (J. ph. II, 18, 705) und JOHNSTON (J. pr. I, 29, 485) bemerkten, eine zuckerartige Substanz, die zuerst BERTHELOT (A. ch. III, 46, 66) näher untersuchte, und unter dem Namen „Melitose" als eine Zuckerart $C_{12}H_{22}O_{11}$ beschrieb, die bei der Hydrolyse Traubenzucker und Eukalyn liefere; spätere Forschungen haben BERTHELOT bewogen an der Existenz dieses Körpers nicht länger festzuhalten, und als „Melitose" einen in der Eucalyptusmanna, sowie auch in dem Baumwollensamen vorkommenden Stoff zu bezeichnen, der eine lockere hydratartige Verbindung von Raffinose und Eukalyn sein, und beim Erwärmen seiner Lösungen, oder beim Umkrystallisiren, in diese beiden Zuckerarten zerfallen soll (C. r. 103. 533; S. ind. 34, 631). Andere Beobachter haben diese Doppelverbindung nicht isoliren können, halten das Vorhandensein des Eukalyns für unbewiesen (s. bei „Eukalyn"), und glauben, dass die Raffinose in jenen Pflanzenstoffen unmittelbar als solche enthalten sei; eine Entscheidung über diese sich widersprechenden Ansichten ist ohne neue Untersuchungen nicht möglich, doch steht jedenfalls so viel fest, dass nach BERTHELOT's ursprünglicher Vorschrift (Auskochen der Manna, und wiederholtes Umkrystallisiren des Rohproductes) nicht die damals Melitose, sondern die jetzt Raffinose genannte Substanz erhalten wird (RISCHBIETH und TOLLENS, B. 18, 2611; HOOPER, Chz. 14, R. 343;

Passmore, B. 24, R. 401 und Centr. 91, 575). Was die Menge der Raffinose anbelangt, so schätzt Hooper (a. a. O.) sie auf 2 bis 3 Proc. der Manna; annähernd ebensoviel soll nach Passmore (a. a. O.) zuweilen auch im Eucalyptushonig vorhanden sein.

Den zu etwa 3 Proc. in den Baumwollsamenkuchen vorkommenden, als „Gossypose“ bezeichneten Zucker (Böhm, J. pr. II, 30, 37 und A. ph. III, 22, 159; Ritthausen, J. pr. II, 29, 351), erwies Tollens als identisch mit Raffinose (Z. 35, 591, 36, 217).

Raffinose ist ferner in der Gerste und im Weizen enthalten (O'Sullivan, N. 52, 293; Richardson und Crampton, B. 19, 1180; Schulze und Frankfurt, B. 27, 64 und Z. 44, 102; Bau, Chz. 18, 1794), und vielleicht auch in der Sojabohne (Meissl und Böcker, M. 4, 349); nach Scheibler (N. Z. 23, 237) soll sie noch in zahlreichen anderen Pflanzen verbreitet sein. Das Malz, die Bierwürze, und das Bier sind nach Bau (Chz. 18, 1794), entgegen mehrfach geäusserten Vermuthungen, völlig frei von Raffinose, die bereits beim Keimen der Gerste, also beim Mälzen, gänzlich verbraucht wird.

Schon Dubrunfaut bemerkte 1850, dass manche mittelst des Barytverfahrens aus Rübenmelasse abgeschiedene Zucker eine weit über 100° hinausgehende Polarisation zeigten, doch vermochte er diese befremdende Thatsache nicht weiter aufzuklären. Aehnliche ungewöhnlich, ja unmöglich hohe Polarisationen von Zuckern, Füllmassen, und Melassen, beobachtete Loiseau gelegentlich der Raffination von Rohzucker unter Benutzung des Kalk-Kohlensäure-Verfahrens von Boivin und Loiseau (C. r. 60, 164), und 1876 gelang es ihm nachzuweisen, dass sie durch die Gegenwart einer neuen Zuckerart bedingt seien, welche sich hauptsächlich in den letzten Producten der Fabrikation anhäuft, und bei längerem Stehen der concentrirten Syrupe in der Kälte zuweilen ganz von selbst, in langen Nadeln oder Gruppen spitziger Prismen auskrystallisirt; Loiseau stellte den Zucker in reinem Zustande dar, ermittelte seine Formel, sein Drehungsvermögen, und seine übrigen wesentlichen Eigenschaften (s. unten), und nannte ihn Raffinose (J. fabr. 24, 52 und 26, 22; S. ind. 23, 96; C. r. 82, 1058; Z. 35, 1108). Merkwürdigerweise blieb diese Entdeckung Loiseau's anfänglich völlig unbeachtet, obwohl die ungewöhnlichen Krystallisations- und Rotations-Verhältnisse der, bei den verschiedenen Systemen der Melassenentzuckerung (namentlich aber beim Strontian-Bisaccharat-Verfahren) entstehenden Producte, gerade zu jener Zeit die allgemeine Aufmerksamkeit erregten;

Reichardt und Bittmann z. B., die sich eingehend mit diesem Gegenstande beschäftigten (Z. 32, 764), führten zwar die beobachteten Erscheinungen auf die vermuthliche Anwesenheit eines neuen Kohlenhydrates zurück, vermochten dieses aber nicht zu isoliren, und machten über wichtige Eigenschaften desselben, z. B. über seine vermeintliche Nicht-Invertirbarkeit, unzutreffende Angaben, durch welche auch andere Forscher, die Loiseau's Arbeiten zur Erklärung heranzuziehen suchten, irregeführt wurden (Lippmann, Chz. 8, 386). Zur richtigen Erkenntniss des Sachverhaltes gelangte man erst, als unabhängig von einander Tollens (B. 18, 26; Z. 35, 31 und 36, 212) und Lippmann (Z. 35, 257; 41, 519) neuerdings in Besitz aus Melassen auskrystallisirter Abscheidungen einer neuen Zuckerart kamen, die Tollens sogleich für identisch mit Loiseau's Raffinose erklärte.

Obwohl Loiseau den Namen „Raffinose" mit Rücksicht auf das Auftreten der Substanz im Raffinationsbetriebe gewählt hatte, so zweifelte er doch nicht daran, dass die Quelle derselben in der Rübe selbst zu suchen sei (S. ind. 23, 96), und dieser Ansicht schlossen sich auch Tollens (a. a. O.) und Lippmann an (Chz. 7, 1378; Z. 35, 257 und 589), desgleichen Scheibler (B. 18, 1779; Z. 35, 844). Hingegen stellten Leplay (Bl. Ass. 3, 166), Pellet und Biard (S. ind. 25, 505), Pellet (J. fabr. 30, 1), Bodenbender (Z. 38, 597), und andere Forscher die Ansicht auf, die Raffinose entstehe erst durch die Einwirkung heisser concentrirter Alkalien oder Erdalkalien auf den Rohrzucker, den Invertzucker, den sog. optisch-neutralen Zucker, oder auch auf gewisse nicht näher bekannte Bestandtheile des Rübensaftes während des Verlaufes der Fabrikation, und häufe sich deshalb besonders in den Restsyrupen jener Melassenentzuckerungs-Verfahren an, die sich des Kalkes, Baryts, oder Strontians bedienen. Als daher Lippmann nach Scheibler's Verfahren (s. unten) Raffinose auf kaltem Wege direct aus Rübensaft abschied (B. 18, 3087; Z. 36, 131), wurde dieser Beweis, der angeblichen Einwirkung des benutzten Strontianhydrates wegen, für unzureichend erklärt, und das Nämliche geschah, mit Hinweis auf den bei der Scheidung des Rübensaftes angewandten Kalk, als Lippmann (Z. 38, 1232) aus dem Osmosezucker einer, ohne jede sonstige Melassenentzuckerung arbeitenden Rübenzuckerfabrik, mittelst Methylalkohol Raffinose in Substanz auszog, und ausserdem auch nachwies, dass durchaus keine Vermehrung der Raffinose während des Betriebes der Strontian-Entzuckerung stattfinde (Z. 39, 880). Seine Behaup-

tung, dass Rohrzucker durch Kochen mit Alkalien niemals in Raffinose übergehen könne, wurde jedoch durch ausführliche Untersuchungen von TOLLENS (Z. 39, 921), ČECH (Ö. 18, 26), WEISBERG (Bl. Ass. 8, 436), und HERLES (Z. B. 13, 455), als richtig erwiesen, so dass die oben erwähnten Einwände unhaltbar wurden; da nun auch im Rübensafte bisher keine Substanz nachgewiesen werden konnte, welche durch Abspaltung Raffinose zu liefern vermöchte, so wird gegenwärtig das Vorkommen dieser Zuckerart in der Rübe selbst wohl allseitig zugestanden, — um so mehr als es eigentlich, wie HERZFELD (Z. 42, 151) hervorhebt, auf Grund zahlreicher wissenschaftlicher Erwägungen von vornherein nicht zu bezweifeln war.

Bildet aber nun auch die Raffinose einen regelmässigen Bestandtheil des Rübensaftes, so ist doch die Menge, in der sie durchschnittlich vorhanden ist, eine sehr kleine: nach LIPPMANN (Z. 39, 880) beträgt sie 0,02 Proc., nach GUNNING (Bl. B. 4, 318) 0,01 bis 0,02 Proc. der Rübe. Demgemäss enthalten Füllmassen und Zucker ersten Productes selten mehr als Spuren Raffinose (HERZFELD, Z. 42, 150), während in zweiten Producten zuweilen schon grössere Mengen (bis 0,7 Proc.), und in reinen Rübenzuckermelassen mehrere Proc. (2 bis 3) beobachtet worden sind (LIPPMANN, Z. 39, 648). Reicher an Raffinose sind die Nachproducte und besonders die Restsyrupe der Melassenentzuckerungen, so z. B. finden sich in den letzten Abläufen des Elutions- und Ausscheidungsverfahrens bis 3 Proc., in denen des Osmoseverfahrens bis 8 Proc., und in jenen des Strontianverfahrens bis 16 Proc. dieser Zuckerart vor (HERZFELD, D. Z. 13, 1589 und Z. 42, 150; WOHL, Z. 38, 763; AULARD, Bl. B. 6, 24 und Z. 42, 752); die Abwässer des Osmoseverfahrens besitzen zuweilen nach WEISBERG (Z. 41, 224) gleichfalls einen nicht unbedeutenden Gehalt an Raffinose, und ebenso auch, nach HARPERATH (Chz. 10, 271), die ausgelaugten Rübenschnitte, die Schnitzelpresswässer, und der Scheideschlamm. Mittelst des Strontianverfahrens dargestellte feste Zucker können unter Umständen so viel Raffinose enthalten, dass sie eine Polarisation von 114° zeigen (KOYDL, Ö. 20, 700).

Dass die Rüben, und die aus ihnen dargestellten Producte, in manchen Jahren grosse, in anderen wieder nur geringe Mengen Raffinose aufweisen, hat man durch den Einfluss verschiedener Umstände zu erklären gesucht, z. B. durch jenen der Varietät des Standortes und der Bodenbeschaffenheit, der Witterungs- und

Wachsthums-Bedingungen, des Samentriebes, u. s. f.; ferner ist auf die, durch Vegetationsstörungen, sowie durch besonders lebhafte Athmung (z. B. beim Aufthauen erfrorener Rüben) bedingte Lockerung und Zersetzung des Zellgewebes und der Intercellularsubstanz, auf die Verzuckerung der Pektinstoffe und des Gummis der Rübe, u. s. w., hingewiesen worden (LIPPMANN, Z. 35, 589 und 39, 643; SCHEIBLER, B. 18, 1779; SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 22, 1678; ČECH, Ö. 18, 26; HERZFELD, D. Z. 14, 202; Z. 39, 561 und 42, 150). Der Zusammenhang aller dieser Umstände mit dem Raffinosegehalte der Rübe muss nun zwar aus pflanzenphysiologischen Gründen für sehr wahrscheinlich gelten, sicher oder gar zahlengemäss beglaubigt ist er jedoch bisher nicht.

Nach PFEIFFER (D. Z. 14, 1127) soll auch das Zuckerrohr nicht unbedeutende Mengen Raffinose führen; Näheres hierüber ist aber zur Zeit nicht bekannt.

Darstellung. Aus der Eucalyptusmanna gewinnt man Raffinose durch wiederholtes Auskochen mit Wasser unter Zusatz reiner Knochenkohle, und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol (BERTHELOT, C. r. 103, 533; S. ind. 34, 631). Geht man von Baumwollsamenkuchen aus, so erwärmt man die Pressrückstände mit 80 procentigem Alkohol auf 60 bis 70°, verdunstet den Alkohol, zieht die Farbstoffe und das Fett mit Aether aus, fällt deren Rest aus der mit viel Wasser verdünnten Lösung vorsichtig mit Bleiessig, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, dampft es zum Syrup ein, und lässt diesen 10 bis 12 Tage bei 0 bis 3°C. stehen (RITTHAUSEN, J. pr. II, 29, 351).

Eine Methode zur Abscheidung der Raffinose aus den Restsyrupen der Melassenentzuckerung hat zuerst SCHEIBLER angegeben (B. 18, 1409; Z. 35, 840): Man fällt den Rohrzucker in der Kälte als Strontium-Monosaccharat aus, schlägt dann Reste Rohrzucker und die Raffinose durch Kochen mit Strontian als Bisaccharate nieder, zerlegt mit Kohlensäure, wiederholt diese Behandlung zwei- bis dreimal, dickt die zuckerarme und raffinosereiche Flüssigkeit zum Syrup ein, erwärmt diesen am Wasserbade, und tröpfelt absoluten Alkohol zu, bis die entstehende Trübung eben nicht mehr verschwindet; beim allmählichen Erkalten (10 bis 12 Stunden) bleibt fast aller Rohrzucker in der alkoholischen Lauge gelöst, während sich sämmtliche Raffinose als schwere syrupöse Schicht abscheidet, die man noch zwei- bis

dreimal der nämlichen Alkoholfällung unterwirft; löst man schliesslich in wenig heissem Wasser, fügt nochmals wie beschrieben absoluten Alkohol zu, und lässt abkühlen und einige Zeit ruhig stehen, so krystallisirt nach mehreren Tagen reine Raffinose aus. HERZFELD fand dieses Verfahren schwierig und unzureichend, und erhielt damit keine guten Ergebnisse (Z. 42, 150).

Auf SCHEIBLER's Wahrnehmung fussend, dass absoluter Methylalkohol ein grosses Lösungsvermögen für Raffinose, dagegen ein sehr geringes für Rohrzucker besitzt, da 100 ccm desselben 9,8 g wasserfreie Raffinose, aber nur 0,4 g Saccharose aufnehmen (B. 19, 2868), empfahl BURKHARD (N. Z. 20, 16), zunächst mittelst des Mono-Strontiumsaccharat-Verfahrens einen raffinosereichen Syrup darzustellen, diesen durch reine getrocknete Sägespäne aufsaugen zu lassen, und nach dem Trocknen in der Luftleere mit Methylalkohol zu extrahiren; man verdünnt dann mit Wasser, verdampft den Alkohol am Wasserbade, kocht unter starkem Umrühren mit so viel krystallisirtem Strontianhydrat, bis die Krystallhaut an der Oberfläche der Lösung nicht mehr verschwindet (etwa 20 Minuten lang), nutscht die gefällte Strontianverbindung ab, wäscht sie mit heiss gesättigter Strontianhydratlösung aus, zerlegt mit Kohlensäure, dampft ein, löst den Syrup bei 60 bis 70° C. in der eben nöthigen Menge 80 procentigen Alkohols, und lässt 24 bis 48 Stunden stehen, wobei reine Raffinose auskrystallisirt.

Nach LINDET (C. r. 110, 795; Z. 40, 405) versetzt man Melasse, die mit 5 bis 6 Vol. Wasser verdünnt ist, in der Kälte mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd, fällt im Filtrate die Schwefelsäure mittelst Barythydrat, dampft unter Erhaltung schwacher Alkalität im Vacuum ein, löst den Syrup in starkem Methylalkohol, kocht am Rückflusskühler (unter Absorption der Wasserdämpfe durch Aetzkalk), lässt erkalten, trennt den ausgeschiedenen Rohrzucker von der Mutterlauge, fällt aus dieser durch Zusatz von 96 procentigem Aethylalkohol die Raffinose, und reinigt sie von Resten Saccharose durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol von 80 bis 85 Proc. LINDET fand dieses Verfahren sehr vortheilhaft; KOYDL, der es ebenfalls versuchte, bezeichnet hingegen die Resultate als unsicher und unbefriedigend (Ö. 20, 700).

GUNNING (Bl. B. 4, 318; Chz. 15, R. 82) empfiehlt, die mit etwas Kaliumalaun versetzten Melassen in verdünnter methylalko-

holischer Lösung mit Bleiessig zu behandeln, den Alkohol abzudestilliren, und aus der concentrirten Lösung den Rohrzucker (dessen Menge annähernd bestimmt werden muss) als Baryumsaccharat auszufällen; zur abgepressten und eingedickten heissen Lauge fügt man auf je 1 Thl. Raffinose 2 Thle. Barythydrat, setzt nach dem Erkalten so viel Methylalkohol zu, dass die Lösung 75 Proc. desselben enthält, filtrirt die ausgeschiedene körnige Baryumverbindung ab, wäscht sie mit kaltem Methylalkohol, zerlegt mit Kohlensäure, concentrirt zum Syrup, und krystallisirt die Raffinose mehrmals aus Wasser und Alkohol um.

Nach Koydl (Ö. 20, 700; 21, 92) ist folgendes Verfahren allen anderen vorzuziehen: Man fällt die verdünnte Melasse mit Bleiessig im Ueberschusse, und versetzt das Filtrat mit Ammoniak, wodurch zwar nicht alle Raffinose, aber doch der grösste Theil derselben niedergeschlagen wird; die ausgewaschene Bleiverbindung zersetzt man mit Kohlensäure, dampft das Filtrat stark ein, behandelt (was wesentlich ist!) seine Lösung in viel starkem Methylalkohol nochmals mit Kohlensäure, dampft das Filtrat nach dem Abdestilliren des Methylalkoholes ein, versetzt es am Wasserbade mit Alkohol bis zur eben noch verschwindenden Trübung, filtrirt heiss, lässt abkühlen, giesst von einer geringen syrupösen Ausscheidung ab, rührt etwas feste Raffinose ein, und stellt die Mischung 7 bis 8 Tage in einen Eiskeller. Man erhält auf diese Weise stets, und mit aller Bestimmtheit, eine reichliche Ausbeute an fast reiner, schön krystallisirter Raffinose.

Festen Zuckern oder Nachproducten, die an Raffinose reich sind, kann diese nach Scheibler (a. a. O.) ebenfalls mittelst Methylalkohol entzogen werden; den Extract dampft man zum Syrup ab, löst diesen in Alkohol von 80 Proc., und nimmt die weitere Reinigung nach der oben angegebenen Vorschrift Burkhard's vor (N. Z. 20, 16). Durch Zusatz von etwas zehnprocentiger Kaliumacetatlösung zu den Nachproducten, wird die oft schwierige Extraction mit Methylalkohol wesentlich erleichtert, und aus den gewonnenen Auszügen lässt sich die Raffinose, falls sie nicht direct krystallisirt, mittelst ihrer Baryumverbindung leicht rein gewinnen (Gunning, a. a. O.).

## 2. Physikalische Eigenschaften.

Formel: Die krystallisirte Raffinose hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ (Loiseau, S. ind. 23, 96 und Z. 35, 1108; Scheibler, B. 18, 1779 und 19, 2868; Berthelot, S. ind. 34,

450 und Z. 39, 1078); die früher aufgestellten Formeln $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ (TOLLENS, Z. 35, 31 und 591) und $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$ (RISCHBIETH und TOLLENS, B. 18, 2611), sind nicht zutreffend, vielmehr geht aus den Untersuchungen von TOLLENS und MAYER (B. 21, 1569), BORWN und MORRIS (N. 57, 196), und DE VRIES (C. r. 106, 751; Z. 38, 440) hervor, dass der Ausdruck $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ auch die Moleculargrösse der Raffinose richtig wiedergiebt. DE VRIES stellte seine einschlägigen Versuche nach der plasmolytischen Methode an; unter Plasmolyse versteht man die, von NAEGELI und von PRINGSHEIM entdeckte Eigenschaft des Protoplasmas lebender Pflanzenzellen, sich unter dem Einflusse wasserentziehender, ihr Leben aber nicht schädigender Lösungen, auf ein gewisses Volumen zusammenzuziehen, wobei sich der Protoplast (d. i. das fast unmessbar dünne, den Zellsaft einschliessende Bläschen) von der starren Zellmembran loslöst, — ein Vorgang, den DE VRIES als abhängig vom osmotischen Drucke des Zellsaftes und der die Zelle umspülenden Lösung erkannte, und der es gestattet, für wässerige Lösungen verschiedener Substanzen diejenige Concentration zu ermitteln, in welcher sie den nämlichen osmotischen Druck ausüben wie der Zellsaft gegebener Pflanzen (DE VRIES, Z. Ph. 2, 431; WLADIMIROFF, Z. Ph. 7, 529; LÖB, Z. Ph. 14, 424).

Krystalle. Die Raffinose krystallisirt aus wässerigen Lösungen gewöhnlich in langen, feinen, glänzenden, durchsichtigen, spitzigen, weissen Nadeln, die häufig zu Klümpchen, Krusten, oder Warzen zusammenwachsen (BERTHELOT, a. a. O.; LOISEAU, S. ind. 23, 96; SCHEIBLER, B. 18, 1409); zuweilen werden aber auch schöne, sternförmige Gruppen zugespitzter Krystalle, oder grosse, klare, gut ausgebildete Prismen erhalten (RITTHAUSEN, J. pr. II, 29, 351; O'SULLIVAN, N. 52, 293; LIPPMANN, Z. 35, 257). Die Krystalle gehören nicht, nach O'SULLIVAN (a. a. O.), dem rhombischen, sondern nach POISSON (Bl. Ass. 3, 186) und RINNE (Z. 38, 972) dem monoklinen Systeme an, und haben das Axenverhältniss $a:b:c = 1{,}29:1:1{,}06$, $\beta = 70^0$, welches aber, der sehr schwierigen Messung der abgerundeten und stark spiegelnden Flächen wegen, nur als annähernd richtig zu bezeichnen ist. POISSON fand hauptsächlich lange, sechsseitige Prismen vor, die an je zwei gegenüberliegenden Kanten und Ecken des nicht aufgewachsenen Endes in charakteristischer Weise abgestumpft und zugespitzt waren. Nach RINNE zeigen die Krystalle, welche stets mit dem rechten Ende der Axe $\bar{b}$ aufgewachsen, und in der

Richtung derselben **nicht** hemimorph sind, die Flächen $\infty P(110)$, $P\bar{\infty}$ $(\bar{1}01)$, $0P$ (001), und wie es scheint auch $\infty P\bar{\infty}$ (100), gleichen also in vieler Hinsicht jenen des Rohrzuckers; auch die optischen Verhältnisse sind bei beiden Zuckerarten ähnliche, doch herrscht bei der Saccharose um die zweite Mittellinie positive, bei der Raffinose hingegen negative Doppelbrechung.

Ueber die eigenthümliche Form der Mischkrystalle von Raffinose und Rohrzucker ist bereits bei Besprechung der Saccharose berichtet worden, und es sei daher zunächst auf das dort Gesagte zurückverwiesen. Die auffälligen spitzigen Formen des sog. Melassenzuckers hatten bereits Tenne (Z. 31, 795) und Schaaf (Z. 33, 699) untersucht, fanden sie jedoch von denen des Rohrzuckers krystallographisch nicht verschieden, und vermochten die Ursache ihrer ungewöhnlichen Ausbildung nicht zu ermitteln. Erst Tollens (Z. 35, 31) und Lippmann (Z. 35, 257) erkannten als solche mit Bestimmtheit die Anwesenheit der Raffinose, und Letzterer zeigte, dass 1 Thl. dieser Zuckerart noch 12 Thle. Rohrzucker in die charakteristischen, spitzigen, über 100° polarisirenden Krystallformen des sog. Melassenzuckers überzuführen vermöge; zu analogen Schlussfolgerungen gelangte auch Scheibler (B. 19, 2868), eingehendere Versuche stellte jedoch erst Tollens an (Z. 35, 591), und erhielt bei Zusätzen von 1 Proc. Raffinose noch normale Zuckerkrystalle, von 3 Proc. schon verlängerte, von 5 Proc. schon deutlich prismatische, nadelige, und von 7 bis 12 Proc. feine, spitzige, nadelige. Krystalle, die Tollens aus Lösungen von je 100 g Rohrzucker nebst 1, 3, 5 und 12,5 g Raffinose zog, enthielten nach Creydt (Z. 38, 972), neben 99,62, 99,38, 99,34 und 95,32 Proc. Saccharose, im Mittel 0,28, 0,54, 0,81 und 4,48 Proc. Raffinose, und wiesen auch den dieser Raffinosemenge entsprechenden Krystallwassergehalt auf, was wegen des Zusammenkrystallisirens eines wasserfreien und eines 5 Mol. Wasser bindenden Körpers bemerkenswerth ist. Nach Rinne (a. a. O.) weicht mit zunehmendem Raffinosegehalte der Habitus der Krystalle immer weiter von dem der Rohrzuckerkrystalle ab, und nimmt durch Verlängerung der Axe $\bar{b}$ den bekannten nadelförmigen Charakter an; die optischen Verhältnisse, die Hemimorphie, und die Spaltbarkeit der Mischkrystalle stimmen mit jenen reiner Rohrzuckerkrystalle völlig, die Grösse der Winkelwerthe beinahe völlig überein, hingegen sind die Krystalle stets mit dem **rechten** Ende der Axe $\bar{b}$ aufgewachsen, und zeigen die bei der Saccharose so überwiegende Basisfläche schon bei ganz

geringem Raffinosegehalte kaum, und bei etwas grösserem gar nicht mehr.

Nach WULFF (Z. 38, 226) erhält man die nadeligen Mischkrystalle nur bei Temperaturen über 70°, während bei 60° keilförmige Gestalten entstehen; letztere sind zumeist einheitlicher Natur, während die ersteren die Raffinose am linken, schwerer löslichen Pole eingelagert enthalten.

Aus der geschilderten Beeinflussung der Krystallform des Rohrzuckers durch die Raffinose darf jedoch weder gefolgert werden, dass sog. spitze Zuckerkrystalle stets Raffinose enthalten, noch umgekehrt, dass normale Krystalle stets raffinosefrei sein müssen. Einerseits nämlich können in völlig normal krystallisirten Rohzuckern selbst 4 bis 5 Proc. Raffinose vorhanden sein, falls sie sich vorwiegend in dem, den Krystallen anhaftenden Syrup gelöst befinden (HERZFELD, Z. 39, 661); andererseits treten auch an Zuckern, und zwar selbst an sehr reinen (z. B. an Kandis), die keinerlei Raffinosegehalt besitzen, die spitzigen und nadelähnlichen Formen auf, sofern sie sich aus zähflüssigen, durch organische Stoffe, organische Kalksalze, oder Ueberhitzungsproducte verunreinigten Lösungen abscheiden (LIPPMANN, Chz. 7, 1378 und Z. 41, 520; AULARD, Z. 41, 829; SACHS, Z. 41, 534; KOYDL, Ö. 20, 700; HERZFEID, Z. 42, 150).

Beim Umkrystallisiren sog. spitziger Zucker erhält man in der Regel normale Rohrzuckerkrystalle; zuweilen jedoch, besonders beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton, bleiben die abweichenden Formen erhalten (LIPPMANN, a. a. O.). Auch beim Schmelzen der Mischkrystalle, das bei erheblich tieferer Temperatur als jenes der reinen Saccharose erfolgt, zeigt die erstarrte Masse wieder die gewöhnlichen Krystallformen des Rohrzuckers (POISSON, Bl. Ass. 3, 186; WULFF, Z. 38, 226).

Traubenzucker und Raffinose geben ebenfalls Mischkrystalle, die indess nicht näher untersucht sind; die Gemische krystallisiren schwieriger als jede Substanz für sich, was an das Verhalten gemischter Schmelzen erinnert, insoferne anzunehmen ist, dass sich die Körper in der Lösung im amorphen Zustande befinden (WULFF, a. a. O.).

Die Angabe, dass Raffinose dimorph sei, ist irrthümlich, und vermuthlich darauf zurückzuführen, dass sich aus Weingeist zuweilen ein anderes Hydrat, $C_{18}H_{32}O_{16} + 6\,H_2O$, abscheidet, das in flachen Lamellen krystallisirt, im Uebrigen aber völlig mit dem Hydrate $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$ übereinstimmt; aus sehr starkem

Alkohol soll sich auch noch ein drittes Hydrat, $C_{18}H_{32}O_{16} + 4H_2O$, gewinnen lassen (BERTHELOT, S. ind. 34, 450 und Z. 39, 1078).

Löslichkeit. Die krystallisirte Raffinose ist in heissem Wasser leichter, in kaltem schwerer löslich als der Rohrzucker, und zwar wächst die Löslichkeit sehr rasch mit steigender Temperatur (LOISEAU, J. fabr. 26, 22); nach RITTHAUSEN (J. pr. II, 29, 351), sowie nach PELLET und BIARD (Bl. Ass. 4, 14) sind 6 Thle. Wasser von 16°, nach BERTHELOT (a. a. O.) 9 Thle. von 10°, nach LOISEAU 14 bis 15 Thle. von 0° zur Lösung von 1 Thl. Raffinose erforderlich. Die Lösungen gleichen in ihren äusseren Eigenschaften völlig denen des Rohrzuckers, besitzen aber nicht den geringsten süssen Geschmack (LOISEAU, S. ind. 23, 96; LIPPMANN, Z. 35, 257); das specifische Gewicht der einprocentigen Lösung beträgt nach O'SULLIVAN 1,003965 (Z. 37, 15).

In absolutem Alkohol ist die Raffinose unlöslich, in starkem Alkohol schwer löslich, denn 100 Thle. Alkohol von 96, 90, 85, 80 Proc. nehmen nach LINDET (C. r. 110, 795) nur 0,06, 0,08, 0,10, 0,21 Thle. Raffinose auf; Alkohol von 60 bis 70 Proc., besonders heisser, löst jedoch die Raffinose ziemlich leicht. Eine sofortige Abscheidung der Raffinose aus wässeriger Lösung durch Alkoholzusatz ist nicht möglich, und auch concentrirte Lösungen geben nur allmählich theilweise, anfänglich zumeist syrupöse Fällungen (BERTHELOT, a. a. O.).

Methylalkohol von 100 Proc. löst, wie SCHEIBLER fand (B. 19, 2868), die Raffinose ausserordentlich viel leichter als den Rohrzucker, indem 100 ccm bei gewöhnlicher Temperatur 9,5 g wasserfreie oder 11,0 g wasserhaltige Raffinose, aber nur 0,4 g Saccharose aufnehmen; fast die nämliche Zahl, 11,4 g, giebt auch LINDET an (C. r. 110, 795). Nach VAN EKENSTEIN und GUNNING (Bl. B. 4, 318; Chz. 15, R. 82; Z. 39, 365) lösen 100 ccm Methylalkohol von 100, 95, 90, 85, 80, 60, 20 Proc. bei 15° C. je 10,2, 7,5, 2,4, 1,8, 1,8, 2,8, 5,0 g Raffinose, und 100 ccm käuflicher Holzgeist von 100, 95, 90, 85, 80, 60, 20 Proc. bei 15° C. je 3,10, 1,80, 0,83, 0,75, 0,90, 1,90, 4,00 g Raffinose; das Sinken und Wiederansteigen der Löslichkeit scheint seinen Grund darin zu haben, dass der starke Methylalkohol der Raffinose das Krystallwasser entzieht, und dass ihr Anhydrid in Methylalkohol löslicher ist als das Hydrat; hierauf deutet es auch hin, dass eine Lösung wasserfreier Raffinose in Methylalkohol, mit etwa 1/5 Vol. Wasser versetzt, fast sofort eine grosse Menge krystallisirter Raffinose abscheidet.

In Aether ist die Raffinose unlöslich, ebenso auch in Aetheralkohol (LIPPMANN, Z. 35, 257; RITTHAUSEN, J. pr. II, 29, 351).

Dialyse. Wie bereits HARPER'ATH (Chz. 10, 271) und DE VRIES (Z. 37, 440) bemerkten, ist Raffinose bedeutend weniger dialysirbar als Rohrzucker. Nach PELLET (Bl. Ass. 9, 179) dialysiren, unter sonst gleichen Umständen, aus Lösungen mit je 1 bezw. je 5 Proc. Raffinose und Saccharose, binnen sieben Stunden, 22,0 bezw. 32,6 Proc. der ersteren, und 30,0 bezw. 41,2 Proc. der letzteren Zuckerart, und diese Zahlen verhalten sich etwa wie 75:100; aus Lösungen, in denen neben 50 Proc. Rohrzucker noch 1 bezw. 5 Proc. Raffinose vorhanden waren, dialysirten Mengen, die sich wie 0,44:100, bezw. 7,2:100 verhielten, und es scheint demnach die Raffinose desto spärlicher zu dialysiren, je mehr Saccharose zugleich gegenwärtig ist. Leicht dialysirbare Salze wirken im nämlichen Sinne.

Lösungsvermögen für Salze und Rohrzucker. Nach PELLET löst eine Raffinoselösung Alkalien, Erdalkalien, und zahlreiche Salze derselben mit Leichtigkeit auf. Kalk wird desto reichlicher gelöst, je concentrirter die Lösung ist, jedoch in kaum der Hälfte jener Menge, die Zuckerlösungen gleichen Procentgehaltes aufzunehmen vermögen; bei 15° z. B. absorbiren Lösungen mit 12, 10, 8, 6, 4 Proc. Raffinosegehalt nur 11,58, 11,05, 11,05, 10,62, 10,14 Proc. Aetzkalk (LINDET, Chz. 14, 292; J. fabr. 31, 19). Baryt und Strontian verhalten sich analog.

Rohrzucker ist in heissen Raffinoselösungen ebenso leicht löslich wie Raffinose in heissen Rohrzuckerlösungen. Im Hinblicke auf ihre grosse Löslichkeit hat TOLLENS (Z. 35, 591; 36, 217) die Raffinose als Melassenbildner bezeichnet, und einige Forscher haben für diese Eigenschaft sogar bestimmte Coëfficienten aufgestellt, z. B. LOTMAN 5 (Chz. 12, 391) und GUNNING 2,8 (Bl. B. 4, 318); den Ergebnissen des Grossbetriebes nach kann aber von Melassen-bildenden Eigenschaften der Raffinose nicht wohl die Rede sein (LIPPMANN, Z. 41, 523; REICHARDT, Z. 41, 530), ja HERZFELD (Z. 42, 207) sowie AULARD (Bl. B. 6, 24; Z. 42, 752) betrachten sie sogar im Gegentheile als Zuckeraussalzend, und Letzterer führt zum Beweise dessen die Analyse einer Restmelasse an, die nach jahrelang fortgesetzter continuirlicher Entzuckerungs-Arbeit nur 29,48 Proc. Rohrzucker, dagegen 15,15 Proc. Raffinose, und ausserdem 9,40 Proc. Asche, 25,81 Proc. organische Stoffe, sowie 20,16 Proc. Wasser enthielt.

Zweifellos ist es indessen nach TOLLENS (Z. 35, 591), dass die Anwesenheit grösserer Raffinosemengen die Krystallisation des Rohrzuckers in merklichem Grade erschwert und verlangsamt, und auch die weiter oben besprochenen Abkühlungscurven von WULFF (Z. 38, 226) lassen deutlich erkennen, dass die Gegenwart von Raffinose einen abnormen Verlauf des Temperaturfalles und des Krystallisationsvorganges zwischen 70 bis 60° C. veranlasst. — Unter Umständen kann auch die Eigenschaft der Raffinose, sehr leicht Ueberhitzungsproducte zu geben (s. unten) schädlich wirken (DEGENER, D. Z. 19, 1210).

Calorische Eigenschaften. Die Verbrennungswärme der krystallisirten Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, beträgt bei constantem Volumen 3400,2 cal. für 1 g, und 2019,7 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke 2019,7 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme 1121,3 Cal. (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305); für die wasserfreie Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16}$, lauten die entsprechenden Werthe 4020,8, 2026,5, 2026,5, 769,5, und nach BERTHELOT und MATIGNON (C. r. 111, 12) 4020,0, 2026,1, 2026,1, 769,9.

Die Lösungswärme des Hydrates bestimmten BERTHELOT und MATIGNON (a. a. O.) zu — 9,72 Cal., die des Anhydrides, in 90 Thln. Wasser bei 18,1° C., zu + 8,38 Cal.; für die Bildung des Hydrates aus Anhydrid und festem bezw. flüssigem Wasser berechnet sich hiernach eine Wärmetönung von + 10,95 bezw. + 18,10 Cal., deren Höhe die Stabilität des Hydrates erklärt. JORISSEN und VAN STADT (J. pr. II, 51, 102) fanden ebenfalls + 17,74 bis + 18,10 Cal.

Optisches Verhalten. Die wässerige Lösung der Raffinose zeigt starke Rechtsdrehung, jedoch keine Multirotation (LOISEAU, J. fabr. 24, 52). An Präparaten verschiedener Herkunft, die in einzelnen Fällen wohl nicht vollständig rein waren, wurden folgende Werthe bestimmt:

$\alpha_j = + 135,0^0$ (O'SULLIVAN, N. 52, 2093)
$\alpha_j = + 117,4^0$ (RITTHAUSEN, J. pr. II, 29, 351)
$\alpha_j = + 116,8^0$ (BÖHM, J. pr. II, 30, 37)
$\alpha_j = + 114,6^0$ (SCHEIBLER, B. 18, 1779)

$\alpha_D = + 93,7^0$ (HOOPER, Chz. 14, R. 343)
$\alpha_D = + 103,0^0$ (TOLLENS, Z. 35, 31)
$\alpha_D = + 104,0^0$ (TOLLENS, Z. 35, 591)
$\alpha_D = + 104,0^0$ (SCHEIBLER, B. 18, 1779)

$\alpha_D = + 104{,}1^0$ (RISCHBIETH und TOLLENS, B. 18, 2611)
$\alpha_D = + 104{,}2^0$ (CREYDT, Z. 37, 163)
$\alpha_D = + 104{,}4^0$ (GUNNING, N. Z. 21, 339)
$\alpha_D = + 104{,}43^0$ (BEYTHIEN und TOLLENS, Z. 39, 984)
$\alpha_D = + 104{,}5^0$ (LANDOLT, Z. 38, 49)
$\alpha_D = + 104{,}5^0$ (VAN EKENSTEIN, N. Z. 21, 336)
$\alpha_D = + 104{,}54^0$ (DAMMÜLLER und HERZFELD, Z. 38, 747)
$\alpha_D = + 104{,}9^0$ (TOLLENS, A. 232, 169)
$\alpha_D = + 104{,}95^0$ (LIPPMANN, Z. 38, 1232)
$\alpha_D = + 105{,}0^0$ (LIPPMANN, Z. 35, 257)
$\alpha_D = + 105{,}5^0$ (SCHULZE und FRANKFURT, B. 27, 64)
$\alpha_D = + 105{,}7^0$ (LOISEAU, S. ind. 23, 96).

Concentration und Temperatur haben, nach LOISEAU sowie nach SCHEIBLER (a. a. O.), keinen wesentlichen Einfluss auf die Grösse des Drehungsvermögens; nach CREYDT (Z. 37, 153) nimmt dieses mit steigender Temperatur etwas ab. In Alkohol von 75 Proc. fand SCHEIBLER die Rotation von der in wässeriger Lösung nicht verschieden; in Methylalkohol soll sie aber etwas grösser sein (GUNNING, a. a. O.). Bleiessig vermindert die Drehung der wässerigen Lösung desto mehr, in je grösserem Ueberschusse er zugesetzt wird, und zwar bis um 10° (WEISBERG, Bl. Ass. 9, 498).

Diejenige Menge Raffinose, welche zu 100 ccm gelöst eine Drehung von + 100° ergiebt, beträgt nach CREYDT (Z. 37, 153) 16,575, und nach DAMMÜLLER und HERZFELD (Z. 38, 742) 16,576 g Hydrat, oder 14,065 g Anhydrid; CREYDT fand $\alpha_D^4 = + 100{,}8^0$ wenn $\alpha_D^{20} = + 100^0$ war.

Löst man das für Rohrzucker gültige Normalgewicht (26,048 g) an Raffinosehydrat zu 100 ccm, so findet man eine Drehung von + 157,15°; das halbe Normalgewicht (13,024 g) dreht um + 78,575° (HERZFELD und TOLLENS, Z. 40, 194).

### 3. Verhalten beim Erhitzen und bei der trockenen Destillation.

Bei allmählichem Erwärmen auf 80° durch mehrere Stunden, und schliesslichem Trocknen bei 100 bis 105°, giebt die krystallisirte Raffinose ihr gesammtes Krystallwasser (15,1 Proc.) ab, und geht, ohne zu schmelzen, in das Anhydrid über (LOISEAU, S. ind. 23, 96; RITTHAUSEN, J. pr. II, 29, 351); erwärmt man im Vacuum am Wasserbade auf 70 bis 80°, so kann man schon

nach einer Stunde die Temperatur auf 100° erhöhen, ohne dass Schmelzung eintritt (SCHEIBLER, B. 19, 2868).

Erhitzt man aber krystallisirte Raffinose rasch über 80°, so schmilzt sie schon unterhalb 100° in ihrem Krystallwasser, und lässt zwar einen Theil desselben entweichen, ist aber vom Reste nur schwierig und erst bei 125 bis 130° zu trennen, wobei bereits Zersetzung eintritt (LOISEAU; RITTHAUSEN; BERTHELOT, a. a. O.). Diese grosse Empfindlichkeit der Raffinose gegen rasche Temperatursteigerung erklärt auch die Thatsache, dass helle und gut krystallisirte Rübenzucker, die Raffinose-haltig sind, im Trockenschranke schon bei 100 bis 105°, und in viel intensiverer Weise bei 120 bis 125°, eine auffällige Gelb- bis Braunfärbung zeigen, Caramelgeruch entwickeln, und Reductionsvermögen annehmen, während raffinosefreie Rohzucker bei 120 bis 125° in der Regel völlig unverändert bleiben (SCHEIBLER, B. 18, 1779).

Das durch allmähliches Entwässern gewonnene Anhydrid hat die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ (SCHEIBLER, a. a. O.), und ist eine weisse, glasige, zerfliessliche, hygroskopische Masse, die beim mehrtägigen Stehen an feuchter Luft alles Krystallwasser wieder aufnimmt (LOISEAU, a. a. O.; TOLLENS u. RISCHBIETH, B. 18, 2611; SCHEIBLER, B. 19, 2868; O'SULLIVAN, Z. 37, 15); der Schmelzpunkt liegt nach SCHEIBLER (a. a. O.) bei 118°, nach HOOPER (Chz. 14, R. 343) bei 122°, nach TOLLENS (Z. 35, 31) unterhalb 130°. In kaltem Wasser löst sich das Anhydrid nur langsam und schwierig, unter positiver Wärmetönung (s. oben), und ergiebt beim Verdunsten wieder Krystalle des Hydrates (BERTHELOT, a. a. O.); in starkem Methylalkohol ist es leichter löslich als das Hydrat (VAN EKENSTEIN und GUNNING, Bl. B. 4, 318). Seine Verbrennungs- und Bildungswärme ist bereits weiter oben angegeben worden.

Die trockene Destillation der Raffinose liefert die nämlichen Producte wie die des Trauben- und Rohrzuckers, erfolgt jedoch schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur.

### 4. Verhalten gegen Reagentien.

W a s s e r. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser, besonders in concentrirter Lösung und unter Druck, wird die Raffinose zersetzt, doch zeigt sie sich hierbei widerstandsfähiger als der Rohrzucker (WEISBERG, Bl. Ass. 9, 862; HERZFELD, Z. 42, 212); die, nach DONATH (J. pr. II, 49, 556), beim halbstündigen Erwärmen mit verdünntem Glycerin auf 130° eintretende theilweise Hydro-

lyse ist jedenfalls auch auf die Wirkung des Wassers zurückzuführen. Die Zersetzungsproducte gleichen jenen des Rohrzuckers, und sind optisch-activ, schwer invertirbar, und stark reducirend (DEGENER, D. Z. 19, 1210).

Oxydationsmittel. Den meisten Oxydationsmitteln gegenüber verhält sich die Raffinose ähnlich wie der Rohrzucker, auch wird sie, wie dieser, von FEHLING'scher Lösung nicht, oder nach längerem Kochen nur spurenweise angegriffen (BERTHELOT, a. a. O.).

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Zuckersäure, und Schleimsäure, und zwar erhält man von letzterer 22 bis 23 Proc. (TOLLENS, Z. 35, 31 und N. Z. 19, 159; RISCHBIETH und TOLLENS, B. 18, 2611; TOLLENS und GANS, B. 21, 2150; O'SULLIVAN, N. 52, 293).

Alkalien. Gegen heisse Alkalien und Erdalkalien ist die Raffinose sehr beständig (BERTHELOT, a. a. O.; LIPPMANN, Z. 35, 257; WEISBERG, Bl. Ass. 9, 862; HERZFELD, Z. 42, 212); bei 20 Minuten langem Kochen mit 2 Proc. Aetzkalk wird sie kaum angegriffen und es geht nur sehr wenig Kalk in Lösung (HERZFELD, Z. 35, 967); kocht man 2 Thle. Raffinose mit 2¼ Thln. Strontianhydrat und 25 Thln. Wasser drei Tage am Wasserbade, so wird Milchsäure gebildet (BEYTHIEN und TOLLENS, Z. 39, 917).

Mit Phenylhydrazin reagirt die Raffinose ebensowenig in unmittelbarer Weise wie der Rohrzucker (TOLLENS, A. 232, 169).

Säuren. Invertirte Raffinose. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Raffinose, wie schon LOISEAU wahrnahm, invertirt, und zeigt dann geringere Rechtsdrehung, jedoch starkes Reductionsvermögen. Dass dieser Vorgang kein so einfacher sei, wie bei der Saccharose, bemerkten bereits PELLET und BIARD (S. ind. 25, 505); durch Kochen mit zwei Volumprocenten Schwefelsäure während 1½ Stunden erhielten sie nämlich 91,4 Proc., durch ein- bis fünfstündiges Erhitzen mit Essigsäure auf 100° aber höchstens 70 Proc. Monosen, und schlossen hieraus, dass das Molecül der Raffinose Bindungen verschiedener Stärke enthalte, die zum Theile nur durch stärkere Säuren lösbar seien. TOLLENS (Z. 35, 31 und 591; 36, 217; A. 232, 169) fand, dass Schwefelsäure schon in der Kälte die Raffinose verändere, indem die Drehung binnen 14 Tagen auf + 53,5 bis + 54° sank, und auch SCHEIBLER gelangte durch neun- bis zehntägige Einwirkung von Schwefelsäure bei 17 bis 18° zur Rotation $\alpha_D^{17,5} = +52,3^\circ$ (B. 18, 1779; Z. 35, 844). Beim Erwärmen erfolgt diese Um-

wandlung viel rascher, und die Rotation sinkt nach O'SULLIVAN (Z. 37, 15) auf + 43,5°, nach LOISEAU auf + 44,6°; nach TOLLENS (a. a. O.) auf + 45,0° und nach LIPPMANN (Z. 35, 257) auf + 47,2°; nach späteren Untersuchungen von TOLLENS (A. 232, 109) sind aber alle diese Zahlen zu niedrig, und der richtige Werth bei gemässigter Inversion (s. unten) beträgt $\alpha_D = + 53,5°$. Uebereinstimmend hiermit geben auch VAN EKENSTEIN (N. Z. 21, 336) $\alpha_D^{20} = + 53,0°$, LINDET (C. r. 109, 115; Z. 39, 869) $\alpha_D^{20} = + 53,1°$, und SCHEIBLER (B. 18, 1779) $\alpha_D^{20} = + 53,2°$ an; bei weiterer Einwirkung sinkt das Drehungsvermögen immer mehr, und SCHEIBLER fand nach 5,75, 10, 10,5, 13,5 und 17 Stunden $\alpha_D = + 51,1$, + 50,3, + 48,7, + 47,6, + 46,7, und + 45,2°, ja nach TOLLENS kann man, unter fortschreitender Gelbfärbung und Zersetzung der Lösung, bis + 20° gelangen.

Das Drehungsvermögen der invertirten Raffinose nimmt mit sinkender Temperatur etwas ab, doch ist die Verminderung nur gering, und die Correctur beträgt für je 1° C. bloss ± 0,15° nach CREYDT (Z. 37, 153) und HERLES (Z. B. 13, 559), und ± 0,20° nach BREYER (Chz. 13, 559 und Z. 39, 526) und HERLES (Z. B. 15, 528).

Für die Rotation einer + 100° polarisirenden Raffinoselösung nach der Inversion fand CREYDT (B. 19, 3115) $\alpha_D^{20} = + 50,7°$, DAMMÜLLER (Z. 38, 748) + 51,82°, LIPPMANN, (Z. 38, 1232) + 51,88°, BEYTHIEN und TOLLENS (Z. 39, 917) + 50,94°; nach genauen Untersuchungen von TOLLENS und HERZFELD (Z. 40, 194) ist aber, wenn man nach HERZFELD's Inversionsmethode arbeitet, der Werth + 51,24° als der richtigste anzunehmen. Eine Lösung von 26,048 bezw. 13,024 g Raffinose zu 100 ccm, welche + 157,15 bezw. + 78,575° dreht, ergiebt invertirt, nach den nämlichen Forschern, + 80,53° bezw. 40,265°.

Invertirte Raffinose wird von gewöhnlicher Hefe mit Leichtigkeit vergohren, und liefert dabei 39,8 bis 40,5 Proc. Alkohol und 46,7 Proc. Kohlensäure (TOLLENS, A. 232, 169; O'SULLIVAN. Z. 37, 15). Sie ist in der Wärme, besonders in concentrirter Lösung, sehr veränderlich, und färbt sich beim Kochen mit Wasser oder mit Alkalien weit dunkler als invertirte Saccharose (SCHEIBLER, B. 18, 1779; Z. 35, 844). FEHLING'sche Lösung wird kräftig reducirt (TOLLENS, Z. 35, 31; LIPPMANN, Z. 35, 257), jedoch sind zur Entfärbung von 1 ccm derselben 7,7 mg wasserhaltige, oder 6,53 mg wasserfreie Raffinose (in invertirtem Zustande) erforderlich, während von Traubenzucker schon 5,5 mg genügen (TOLLENS

und Rischbieth, B. 18, 2611; Beythien und Tollens, Z. 39, 917). Nach Preuss (Z. 38, 722) ergiebt sich, wenn man nach Herzfeld's Methode arbeitet, bei drei Minuten Kochdauer, als Beziehung zwischen den mg gefundenen Kupfers ($x$) und den zugehörigen Mengen wasserfreier Raffinose ($y$), die Gleichung

$$y = 5{,}5396 + 1{,}363\,x + 0{,}00005137\,x^2;$$

hiernach entsprechen:

| $y$ | $x$ | $x$ | $y$ | $y$ | $x$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 . . . | 19,2 | 110 . . . | 156,1 | 190 . . . | 266,1 |
| 30 . . . | 46,4 | 130 . . . | 183,6 | 210 . . . | 294,0 |
| 50 . . . | 73,8 | 150 . . . | 211,1 | 230 . . . | 321,7 |
| 70 . . . | 101,2 | 170 . . . | 238,7 | 250 . . . | 349,4 |
| 90 . . . | 128,6 | | | | |

Was die bei der Inversion der Raffinose entstehenden Producte betrifft, so erkannten Rischbieth und Tollens, (a. a. O.), sowie Tollens (A. 232, 169; Z. 36, 204), dass zuerst d-Fruktose abgespalten wird, während weiterhin noch d-Galaktose und Traubenzucker entstehen (Tollens und Gans, B. 21, 2150; Z. 38, 1134). Der Gesammtvorgang entspricht der Gleichung

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 2\,H_2O = 3\,C_6H_{12}O_6,$$

und das Vorhandensein der drei Monosen lässt sich auch mit Hülfe ihrer Osazone nachweisen (Passmore, Centr. 91, 575); demgemäss entstehen auch bei der Oxydation Zuckersäure und Schleimsäure in entsprechender Menge neben einander (s. oben), während man bei der Reduction mit Natriumamalgam ein bei 160° schmelzendes Gemenge von Mannit und Dulcit erhält (Tollens und Rischbieth, a. a. O.; Haedicke und Tollens, Z. 37, 17).

Wie indess Scheibler und Mittelmeier entdeckten (B. 22, 1678; 26, 2930), erfolgt die Hydrolyse der Raffinose in zwei scharf getrennten Phasen. Bei gelinder Inversion, z. B. wenn man 60 g Raffinose mit 540 g Wasser, die 36 g Schwefelsäure enthalten, eine Stunde auf 80°, oder 10 g Raffinose mit 90 ccm Wasser und 6 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 durch zehn Minuten auf 68° erwärmt (Haedicke und Tollens, a. a. O.; Beythien und Tollens, a. a. O.), tritt nach Scheibler zunächst Abspaltung der am lockersten gebundenen, und daher am leichtesten angreifbaren d-Fruktose ein, und man erhält quantitativ, gemäss der Gleichung

$$C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11},$$

Melibiose (s. diese) und d-Fruktose. Erst bei weiterer Hydrolyse, oder bei sofortiger energischer Inversion der Raffinose, z. B. wenn man 40 g Raffinose mit 400 g Wasser, die 25 g Schwefelsäure enthalten, fünf Stunden auf 100°, oder 2 g Raffinose mit 20 ccm Wasser, die 3 g Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,0567 enthalten. $6^1/_2$ Stunden auf 100° erwärmt, wird auch die primär gebildete Melibiose zersetzt, und man erhält dann Traubenzucker, d-Galaktose, und d-Fruktose, zu gleichen Theilen. Der Eintritt vollständiger Inversion, dem nach STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) eine Wärmetönung von + 6,5 Cal. entspricht, ist nach SCHEIBLER daran kenntlich, dass kein in Wasser lösliches Osazon mehr erhalten werden kann. Es ist jedoch schwierig, diese Grenze zu erreichen, ohne gleichzeitig schon gebildete Fruktose wieder zu zerstören; WINTERSTEIN z. B. erhielt durch einstündiges Kochen mit $^1/_5$ Normal-Salzsäure im Maximum 86,78 Proc. der theoretischen Monosen-Menge (L. V. 41, 375).

Beim andauernden Kochen mit verdünnten Säuren wird die Raffinose zersetzt, wobei neben Humusstoffen und Ameisensäure auch Lävulinsäure auftritt (RISCHBIETH und TOLLENS, B. 18, 2611).

### 5. Gährung.

Durch Reinculturen verschiedener Unterhefen, wird die Raffinose in mit Nährstoffen versetzter sterilisirter Lösung zwar etwas langsamer als Rohrzucker, aber doch leicht und vollständig vergohren, und liefert dabei 39,8 bis 40,7 Proc. Alkohol und 46,7 Proc. Kohlensäure (LOISEAU, S. ind. 34, 474 und C. r. 109, 614; TOLLENS, Z. 35, 591 und 36, 217; PELLET und BIARD, S. ind. 25, 505; RISCHBIETH und TOLLENS, B. 18, 2611; A. 232, 169; SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 22, 3118; BAU, Chz. 18, 1794). Oberhefen dagegen, und zwar auch sehr gährkräftige, sowie auch Saccharomyces ellipsoideus II., vergähren, unter gleich günstigen Umständen, nach LOISEAU (a. a. O.), BERTHELOT (S. ind. 34, 450; Z. 39, 1078), und BAU (Chz. 18, R. 45; Chz. 18, 1794) nur ein Drittel der Raffinose, wobei 18,3 Proc. Alkohol und 17,5 Proc. Kohlensäure entstehen, bewirken aber dann, selbst bei wochenlanger Berührung und bei Gegenwart von Nährlösung, keine Veränderung mehr. Wie es scheint, hängt dieses Verhalten mit den Eigenschaften der, von den verschiedenen Hefenarten ausgesonderten Invertine (und anderen Enzyme ?) zusammen: einige derselben hydrolysiren Raffinose langsam, andere rasch

(bei gewöhnlicher Temperatur binnen zwei Stunden) zu Fruktose und Melibiose, vermögen letztere aber nicht, oder nur sehr allmählich in Traubenzucker und Galaktose zu zerlegen (siehe bei Melibiose), und noch andere veranlassen gleich von Anfang an schnelle und vollständige Inversion der Raffinose (LOISEAU; BERTHELOT; SCHEIBLER und MITTELMEIER; O'SULLIVAN, N. 52, 293; SCHULZE und FRANKFURT, L. V. 34, 408). Die Hefen von Saaz und Frohberg vergähren Raffinose leicht und völlig (BAU, a. a. O.), und ebenso der Saccharomyces Vordermannii, letzterer auch noch in 18- bis 19 procentiger Lösung (WENT und PRINSEN-GEERLIGS, D. Z. 19, 1043); der Schizosaccharomyces octosporus bewirkt hingegen keine Gährung (BEYERINCK, Chz. 18, R. 205).

Unter den Schimmelpilzen vergähren nach KAYSER (Centr. 92, 483) die sogen. Ananashefe, und nach WENT und PRINSEN-GEERLIGS (a. a. O.) die Monilia javanica die Raffinose, jedoch langsamer als die Saccharose, und nur in nicht zu concentrirter Lösung (höchstens 9 Proc.); Monilia candida vermag dagegen nach BAU (Chz. 18, 1794) die Raffinose weder zu invertiren noch zu vergähren.

Von Spaltpilzen sind Bacillus aethaceticus, B. aethacetosuccinicus, sowie der Pneumoniecoccus geprüft (FRANKLAND, N. 63, 136), welche die Raffinose sämmtlich zu vergähren vermögen.

### 6. Die Verbindungen der Raffinose.

Hendekacetyl-Raffinose, $C_{18}H_{21}(C_2H_3O)_{11}O_{16}$, erhielten SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 23, 1438) durch energisches Acetyliren der Raffinose; sorgfältig gereinigt, krystallisirt die Substanz aus heissem absolutem Alkohol in weissen Blättern vom Schmelzp. 99 bis 101°. Sie ist wenig löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol, Anilin, Chloroform, Benzol, Eisessig und Phenylhydrazin, sehr leicht löslich in heissem absolutem Alkohol und Aether, scheidet sich aber aus allen diesen Lösungen zumeist amorph ab; sie schmeckt sehr bitter, ist rechtsdrehend ($\alpha_D = +92{,}2°$), und wirkt nicht reducirend.

Eukalyn-Verbindung (Melitose). Diese lockere Verbindung von Raffinose und Eukalyn ist nach BERTHELOT (C. r. 103, 533; S. ind. 34, 631) in der Eucalyptusmanna und in den Baumwollsamen enthalten, und kann durch vorsichtiges Ausziehen mit Wasser oder Alkohol in der Kälte gewonnen werden. Sie zeigt die Drehung $\alpha_j = +88{,}2°$, ist nur theilweise gährungsfähig,

und zerfällt beim Erwärmen ihrer Lösungen, oder beim Versuche sie umzukrystallisiren, in Eukalyn und Raffinose; dieses Verhalten soll es erklärlich machen, dass andere Autoren, die das Baumwollsamenmehl oder die Eucalyptusmanna heiss extrahirten, nur Raffinose erhielten, und daher die Existenz des Eukalyns in Abrede stellten (siehe bei Eukalyn).

Raffinose-Natrium. Durch Fällen alkoholischer Raffinoselösung mit 1 bezw. 2 Mol. Natriumalkoholat erhält man die Verbindungen

$$C_{18}H_{31}NaO_{16}, \quad \text{und} \quad C_{18}H_{31}O_{16}Na + NaOH;$$

beide sind weisse, amorphe, in Alkohol und Aether unlösliche Pulver (Tollens, Z. 35, 591 und 36, 204; A. 232, 169; Beythien und Tollens, Z. 39, 894).

Raffinose-Kalium kann nach Gunning (Bl. B. 4, 31ↄ) ebenso erhalten werden wie Zuckerkalium, und bildet, wie dieses, Doppelverbindungen mit organischen Kaliumsalzen, die aber weit beständiger als jene des Rohrzuckers, und in starkem Methylalkohol leicht löslich sind.

Raffinose-Baryum. Sättigt man eine Lösung von 3 g Baryt in 60 g Wasser mit so viel Alkohol, dass eben noch kein Niederschlag erfolgt, und fügt eine Lösung von 1,5 g Raffinose in 5 g Wasser hinzu, so entsteht eine klebrige Fällung, die allmählich spröde, hart und pulverisirbar wird, und eine Verbindung $C_{18}H_{32}O_{16}.BaO$ zu sein scheint; durch anhaltendes Kochen ihrer Bestandtheile in verdünnter Lösung kann man sie nicht, durch Fällen mit Alkohol nicht rein erhalten (Beythien und Tollens a. a. O.). Verfährt man wie angegeben, lässt jedoch 3 Mol. Baryt einwirken, so scheidet sich anscheinend $C_{18}H_{32}O_{16}.2\,BaO$, ebenfalls als weisser amorpher Niederschlag ab. Dieselbe Verbindung erhält man nach Gunning (a. a. O.) als weissen, körnig-krystallinischen Niederschlag, wenn man eine warme wässerige Lösung von 1 Mol. Raffinose und 2 Mol. Barythydrat, unter Zusatz so viel absoluten Methylalkohols, dass die Flüssigkeit 75 Proc. desselben enthält, erkalten und längere Zeit stehen lässt.

Raffinose-Strontium entsteht nach Beythien und Tollens (a. a. O.) bei kurzem Erhitzen einer Lösung seiner Bestandtheile als klebrige, schmierige Masse, bei mehrstündigem Kochen im Salzwasserbade aber, oder bei vorsichtigem Zusatze von Alkohol, als körniges, filtrirbares, weisses Pulver; es hat die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}.2\,SrO + H_2O$, wird bei 80° wasserfrei, färbt

sich bei 100° schwach gelblich, und ist unlöslich in starkem Alkohol und in Aether. Eine Verbindung von Raffinose mit 3 Mol. Strontian lässt sich weder aus wässeriger noch aus alkoholischer Lösung erhalten. Ebenso wenig existirt eine Verbindung mit 1 Mol. Strontian (SCHEIBLER, B. 18, 1409).

Raffinose-Calcium. Löst man Kalkhydrat in einer kalten Raffinoselösung, so bildet sich nach LINDET (J. fabr. 31, 19) die Verbindung $C_{18}H_{32}O_{16}.2\,CaO + 5\,H_2O$, die in Wasser leicht löslich ist, und beim Erhitzen, auch in höherer Concentration, keinerlei Trübung giebt. BEYTHIEN und TOLLENS (a. a. O.) beobachteten dagegen beim Erhitzen einer mit Kalkhydrat gesättigten Raffinoselösung die Abscheidung einer Substanz $C_{18}H_{32}O_{16}.3\,CaO$, die bei 100° wasserfrei wird, und ein feines, weisses Pulver darstellt; beim Fällen mit Alkohol scheint sie ebenfalls zu entstehen. Eine basische, in Wasser unlösliche Kalkverbindung erwähnt HARPERATH (Chz. 10, 271).

Versetzt man eine Lösung, die gleichzeitig Raffinose, Rohrzucker, und Kalk enthält, mit Alkohol, so löst dieser, wenn er schwach ist, vorwiegend ein Calcium-Raffinosat, wenn er aber stark ist, hauptsächlich ein Calcium-Saccharat; wendet man Alkohol von 50, 40, 30, 20, 10 und 0 Proc. an, so enthalten 100 Thle. des gelösten Zuckergemisches 8,92, 9,62, 13,90, 15,80, 19,00 und 20,30 Thle. Raffinose, neben 91,08, 90,38, 86,10, 84,20, 81,00, 79,70 Rohrzucker. Durch wiederholtes Fällen einer solchen kalkhaltigen Lösung mit Alkohol, oder durch fractionirtes Fällen einer alkoholischen Lösung mit Kalk, kann man daher Rohrzucker und Raffinose bis zu einem gewissen Grade von einander trennen; Kalkverbindungen von regelmässiger Zusammensetzung zu erhalten, gelingt indessen nicht (LINDET, a. a. O.).

Raffinose-Blei. In wässeriger Lösung wird die Raffinose durch Bleizucker und Bleiessig nicht gefällt (LIPPMANN, Z. 35, 257); die gegentheilige Angabe von LOTMAN (Chz. 12, 391) ist, wie SCHEIBLER (N. Z. 20, 191) zeigte, irrig, und auch LOTMAN selbst erkannte später (Chz. 12, 696), dass die Fällung mit überschüssigem Bleiessig ausschliesslich in stark alkoholischer oder methylalkoholischer Lösung gelingt. Mit Alkohol von 70 Proc. lässt sich nach GUNNING (Bl. B. 4, 318) noch keine, und mit solchem von 80 Proc. nach PELLET und BIARD (J. fabr. 26, 22) nicht alle Raffinose abscheiden, weil die Bleiverbindung bei dieser Concentration schon wieder ganz oder theilweise zerfällt. Versetzt man 5 ccm zehnprocentiger Raffinoselösung mit 5 bis 10 ccm

Bleiessig und 24 bis 25 ccm Alkohol von 95 Proc., so wird fast sofort alle Raffinose in Gestalt eines schweren weissen Niederschlages ausgesondert (TOLLENS, Z. 39, 748); nimmt man weniger Bleiessig, so erhält man nur allmählich eine weissliche Gallerte, und enthält die Lösung weniger Raffinose (1 Proc. bis zu 0,1 Proc. herab), so tritt nur mehr beim Erwärmen Trübung und Flockenbildung ein; die Reaction bleibt jedoch bei jeder Temperatur völlig aus, sobald auf 1 Thl. Raffinose gleichzeitig mehr als 13,5 Thle. Rohrzucker anwesend sind.

Ammoniakalischer Bleiessig fällt die Raffinose aus wässeriger Lösung völlig (LIPPMANN, a. a. O.), und zwar in Form der Verbindung $C_{18}H_{32}O_{16} . 3\, PbO$, die in Wasser und Alkohol unlöslich, in Zuckerwasser aber löslich ist (WEISBERG, Bl. Ass. 9, 539; 10, 434); sie entsteht auch beim Versetzen einer Raffinoselösung mit Alkohol und ammoniakalischem Bleiessig, und zwar anfangs als zäher Kleister, der sich aber beim Waschen mit Alkohol und Aether allmählich in ein feines weisses Pulver verwandelt (BEYTHIEN und TOLLENS, a. a. O.).

Die Bleiverbindung, die beim Kochen von Raffinoselösung mit Bleiglätte unlöslich ausfallen soll (PFEIFER und LANGEN, N. Z. 19, 132), ist nicht näher untersucht.

Raffinose-Eisen scheint WIECHMANN (Z. 41, 227) in Gestalt einer röthlichen, schwer löslichen Verbindung beobachtet zu haben.

## 7. Nachweis und Bestimmung der Raffinose.

### a) Raffinose allein, qualitativ.

Die zum qualitativen Nachweise der Raffinose angegebenen Verfahren sind sämmtlich von nur bedingtem Werthe. Nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 22, 1678), sowie nach BAU (Chz. 18, 1794) kann man sich des Osazones der Melibiose (s. dieses) zur Erkennung der Raffinose bedienen (nach völlig beendigter Vergährung derselben in sterilisirter Lösung, mittelst rein cultivirter Oberhefe, bei 25°), nach MAQUENNE (C. r. 112, 799) der Osazonmethode, die aus 1 g Raffinose (nach der Inversion) 0,48 g Osason ergiebt, nach WEISBERG (J. fabr. 31, 38), der mit $\alpha$-Naphtol eintretenden Färbung, die jedoch an sich nur wenig von der des Rohrzuckers unterschieden ist; am wichtigsten ist noch, nach HERZFELD (Z. 42, 150), die Abscheidung von Schleim-

säure bei der Oxydation mit Salpetersäure, obwohl auch diese Reaction zu Irrthümern und Verwechselungen Anlass geben kann.

In der Regel wird es daher erforderlich sein, die Raffinose in Substanz abzuscheiden. Nach PELLET und BIARD (J. fabr. 26, 22; Z. 35, 822), HERZFELD (Z. 40, 194; 42, 150), sowie SCHULZE und FRANKFURT (B. 27, 64), kocht man hierzu die Raffinosehaltigen Syrupe oder Extracte anhaltend und stark mit überschüssigem Strontianhydrat, filtrirt oder nutscht die ausfallende Strontianverbindung ab, zerlegt sie nach dem Auswaschen mit heiss gesättigter Strontianlösung durch Kohlensäure, und concentrirt zum Syrup; diesen kocht man mit heissem Alkohol aus, um andere löslichere Zuckerarten zu entfernen, löst den Rückstand in Wasser, concentrirt, fällt mit absolutem Alkohol, wiederholt diese Behandlung mehrmals, und krystallisirt zuletzt aus Wasser und Alkohol um; oder man fällt ihn in stark alkoholischer Lösung mit Bleiessig, zerlegt die Bleiverbindung der Raffinose durch Schwefelwasserstoff, concentrirt zum Syrup, und verfährt dann weiter wie angegeben. Die krystallisirte Raffinose ist an ihrer Krystallform, an der specifischen Drehung vor und nach der Inversion, sowie am Verhalten bei der Oxydation mit Salpetersäure leicht mit Sicherheit zu erkennen.

Statt des Strontians kann man sich auch des Baryts zur Fällung bedienen; lässt man die mit überschüssigem Barythydrat gekochte Lösung erkalten, und versetzt sie dabei mit so viel starkem Methylalkohol, dass die Flüssigkeit 75 Proc. desselben enthält, so scheidet sich das Raffinose-Baryum in weissen harten Körnern ab, und lässt sich ohne Schwierigkeit auswaschen und zerlegen (GUNNING, Bl. B. 4, 318).

### b) Raffinose allein, quantitativ.

Polarisations-Methode. Reine Raffinoselösungen können auf polarimetrischem Wege untersucht werden; 1° Soleil entspricht 0,1662 g Raffinose (SCHEIBLER, B. 19, 2868), und zur Reduction der abgelesenen Grade auf Kreisgrade dient der Factor 0,3450 (LANDOLT, Z. 38, 54).

Schleimsäure-Methode. Nach dieser, von CREYDT (B. 19, 3115; Z. 37, 153) ausgearbeiteten Methode, dampft man eine, 5 g Trockensubstanz enthaltende Menge des zu untersuchenden Stoffes, mit 60 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15, in einem Becherglase von 23 mm Bodendurchmesser, am Wasserbade unter stetem Umrühren auf genau ein Drittel des ursprünglichen Vo-

lumens ein, verrührt die erkaltete Flüssigkeit mit 0,5 g reiner trockener Schleimsäure, setzt 10 ccm Wasser zu, lässt mindestens 48 Stunden stehen und rührt dabei alle acht Stunden um, bringt am dritten Tage auf ein trockenes gewogenes Filter, wäscht mit 5 ccm, und nach völligem Ablaufen nochmals mit 5 ccm Wasser von 17 bis 20° aus, trocknet, wägt, und zieht vom Gewichte das der zugesetzten Schleimsäure wieder ab. Es gaben:

| g Raffinose | g Schleimsäure | in Proc. | g Raffinose | g Schleimsäure | in Proc. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,050 | 0,0024 | 4,8 | 0,600 | 0,1080 | 18,0 |
| 0,075 | 0,0056 | 7,5 | 0,700 | 0,1312 | 18,7 |
| 0,100 | 0,0090 | 9,0 | 0,800 | 0,1538 | 19,2 |
| 0,125 | 0,0148 | 11,8 | 0,900 | 0,1702 | 18,9 |
| 0,150 | 0,0196 | 13,1 | 1,000 | 0,1894 | 18,9 |
| 0,200 | 0,0246 | 13,2 | 1,250 | 0,2344 | 18,9 |
| 0,275 | 0,0402 | 14,6 | 1,500 | 0,2914 | 19,4 |
| 0,300 | 0,0544 | 14,8 | 2,000 | 0,4256 | 21,3 |
| 0,400 | 0,0624 | 15,6 | 2,500 | 0,5474 | 21,9 |
| 0,500 | 0,0828 | 16,2 | 3,750 | 0,8438 | 22,5 |

Trägt man die gefundenen Werthe für Schleimsäure in Gestalt einer Curve auf, so kann man umgekehrt auch für jede gefundene Menge Schleimsäure in mg ($x$), die zugehörige Menge Raffinose ($y$), g Raffinose in 5 g Trockensubstanz angebend, auf der Abscissenaxe aufsuchen. Es entsprechen z. B.

| $x$ | $y$ | $x$ | $y$ | $x$ | $y$ | $x$ | $y$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,00 | 80 | 0,48 | 210 | 1,12 | 690 | 3,28 |
| 10 | 0,10 | 90 | 0,53 | 270 | 1,40 | 750 | 3,45 |
| 20 | 0,15 | 100 | 0,57 | 330 | 1,64 | 810 | 3,60 |
| 30 | 0,22 | 110 | 0,61 | 390 | 1,88 | 870 | 3,88 |
| 40 | 0,275 | 120 | 0,65 | 450 | 2,08 | 930 | 4,12 |
| 50 | 0,33 | 130 | 0,69 | 510 | 2,36 | 990 | 4,36 |
| 60 | 0,39 | 140 | 0,74 | 570 | 2,60 | 1050 | 4,62 |
| 70 | 0,44 | 150 | 0,78 | 630 | 2,86 | 1100 | 5,00 |

Ein einheitlicher Factor zur Umrechnung der Schleimsäure auf Raffinose lässt sich nicht aufstellen.

### c) Raffinose neben Rohrzucker.

Qualitativ lässt sich Raffinose durch kein bekanntes Reagens mit völliger Gewissheit neben Rohrzucker nachweisen; die meiste Sicherheit gewährt, wenigstens in vielen Fällen, die Oxydation zu Schleimsäure.

Zur Abscheidung der Raffinose in Substanz kann die Fällung mit Strontian oder Baryt dienen; die Hauptmenge des Rohrzuckers lässt sich häufig schon vorher als Strontium- oder Baryum-

Monosaccharat entfernen, man kann aber auch umgekehrt zunächst den Gehalt an Raffinose anreichern, z. B. durch Extraction mit Methylalkohol. Aus dem schliesslich verbleibenden, die Zuckerarten enthaltenden Syrup, lässt sich der Rohrzucker mit heissem Alkohol ausziehen, und die Raffinose durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten.

Zur quantitativen Bestimmung von Raffinose neben Rohrzucker sind anfänglich verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, die zwar den Vorzug der Einfachheit besassen, jedoch keine oder nicht die genügende Genauigkeit bieten. Weder die Fällung aus wässeriger Lösung mit absolutem Alkohol, oder mit ammoniakalischem Bleiessig (LOPÈS, J. fabr. 30, 34), noch die aus alkoholischer Lösung mit Bleiessig liefert brauchbare Ergebnisse (PELLET und BIARD, J. fabr. 26, 22; Z. 35, 822); die Berechnung der Raffinose aus dem, bei sehr allmählichem und vorsichtigem Trocknen abgegebenen Krystallwasser, ist sehr langwierig, und nur bei reinen, bloss aus Rohrzucker und Raffinose bestehenden Krystallen anwendbar (CREYDT, Z. 38, 972); die Extraction mittelst zuckergesättigten absoluten Methylalkohols, der vor und nach dieser Operation polarisirt wird (SCHEIBLER, B. 18, 1409), ist nach GUNNING (Z. 39, 368) unzuverlässig, weil auch viel Nichtzucker, und durch diesen, wie es scheint, auch wieder Rohrzucker mit aufgelöst wird; LOTMAN's Modification (Chz. 12, 391), die Raffinose aus dem methylalkoholischen Extracte durch Bleiessig zu fällen, und erst dann zu polarisiren, führt ebenfalls zu groben Fehlern, erstens weil der Methylalkohol die Raffinose, die in unreinen Producten zum Theile in Form von Doppelsalzen ihrer Kaliumverbindung mit Kaliumsalzen organischer Säuren vorhanden ist, ohne vorherige Neutralisation (mit Kaliumacetat oder Kaliumalaun) überhaupt nicht vollständig aufnimmt, und zweitens weil der Bleiessig nicht nur Raffinose, sondern zugleich auch bis zehnmal mehr Rohrzucker ausfällt (GUNNING, a. a. O.). Die von GUNNING selbst angegebenen Methoden und Formeln sind jedoch ebenfalls ungenau, da Glykose, Invertzucker, saccharinsaure Salze, und andere Nichtzuckerstoffe gleichfalls in die alkoholische Lösung übergehen (HERZFELD, Z. 42, 150), und ausserdem die Resultate bei reinen Zuckern mit 1,5, bei unreinen mit 5, bei Melassen sogar mit 12,5 zu multipliciren sind, wodurch die begangenen Fehler vervielfacht werden.

Die Schleimsäure-Methode CREYDT's (s. oben) giebt zwar bei reinen Gemischen von Rohrzucker und Raffinose bis auf 0,3 bis

0,5 Proc. stimmende Resultate, sie erfordert aber eine sehr sorgfältige Handhabung, und verlangt drei bis vier Tage Zeit, was ihrer Anwendung zu praktischen Zwecken sehr hinderlich ist; ferner stimmen, bei der Untersuchung von Zuckern, Syrupen, oder Melassen aus dem Fabrikbetriebe, die Resultate der Schleimsäuremethode oft nicht mit jenen der optischen (s. unten) überein, sondern ergeben Mehrbeträge von einigen ganzen Procenten, jedenfalls infolge Gegenwart anderer, bei der Oxydation gleichfalls Schleimsäure liefernder Stoffe, z. B. des Galaktans, gewisser Pektinstoffe, u. s. w. (LIPPMANN, Z. 38, 654 und 1232). Auch CREYDT selbst fand dies später bestätigt (Z. 38, 974 und 979); HERZFELD hinwiederum beobachtete, dass in Gegenwart vielen organischen Nichtzuckers, sowie aus kalkreichen Producten, die Abscheidung der Schleimsäure oft selbst dann nicht gelingt, wenn mehrere Procente Raffinose zugegen sind (Z. 40, 194; 42, 150).

Auf optischem Wege, mittelst der CLERGET'schen Methode, suchten zuerst REICHARDT und BITTMANN (Z. 32, 764) den Rohrzucker neben Raffinose zu bestimmen, nahmen aber dabei an, dass diese selbst nicht invertirbar sei; da diese Voraussetzung nicht zutrifft, konnten die Ergebnisse nur mangelhafte sein, wie LIPPMANN (Z. 35, 257) nachwies. Principiell richtige Formeln stellten PELLET und BIARD auf (S. ind. 25, 505), annähernd genaue aber erst CREYDT (D. Z. 11, 757 und 13, 582; Z. 37, 153), der zugleich auch schon die meisten, für diese Anwendung des Inversionsverfahrens erforderlichen Vorsichtsmaassregeln, in zutreffender Weise ermittelte. Da, nach CREYDT, für die Normalgewichte von 26,048 g Rohrzucker ($Z$) und 16,575 g Raffinosehydrat ($R$) die directen Polarisationen ($P$) $+ 100^0$ betragen, die Polarisationen bei $20^0$ C. nach der Inversion ($J_{20}$) aber $- 32^0$ bezw. $+ 50,7^0$, demnach die Summen ($S$) $132^0$ bezw. 49,3, und für jeden Grad der ursprünglichen Polarisation 1,32 bezw. $0,493^0$, so hat man bei der Untersuchung von Mischungen die Gleichungen

$$P = Z + 1,57\,R, \quad \text{und} \quad S = 1,32\,Z + (1,57\,R) . 0,493,$$

aus denen sich

$$Z = \frac{S - 0,493\,P}{0,827} = \frac{0,5070\,P - J}{0,827}, \text{ und } R = \frac{P - Z}{1,57}$$

ergiebt; nach späteren Bestimmungen ist statt des Nenners 0,827 richtiger die Zahl 0,831 zu setzen. — Auf ähnliche Weise lassen sich, nach Vorgang LANDOLT's (Z. 38, 53), die Werthe für $Z$ und $R$ auch unmittelbar aus den, vor und nach der Inversion der

Mischung beobachteten Ablenkungswinkeln $\alpha$ und $\alpha'$ herleiten, und zwar ergiebt die Rechnung, für $t = 20^0$,

$$Z = \frac{1{,}06\,\alpha - 2{,}09\,\alpha'}{2{,}298}, \text{ und } R = \frac{0{,}425\,\alpha + 1{,}33\,\alpha'}{2{,}298}.$$

Eine gründliche Untersuchung des Inversionsverfahrens in seiner Anwendung auf Gemische von Rohrzucker und Raffinose stellten Herzfeld und Dammüller (Z. 38, 742) und Herzfeld (Z. 40, 194) an; geht man von den genauen, für die Normallösungen von Rohrzucker und Raffinoseanhydrid ermittelten Drehungen vor und nach der Inversion aus ($+100^0$ und $-32{,}66$ bezw. $+51{,}24^0$ für 26,048 g Saccharose und 14,065 g wasserfreier, oder 16,576 g wasserhaltiger Raffinose), invertirt genau nach Herzfeld's Vorschrift, und polarisirt bei 20° C., so hat man die Gleichungen

$$P = Z + 1{,}85\,R, \text{ und } J = -0{,}3266\,Z + (0{,}5124\,R).1{,}85,$$
$$\text{oder } J = -0{,}3266 + 0{,}9491\,R,$$

aus welchen sich für Rohrzucker

$$Z = \frac{0{,}5124\,P - J}{0{,}8390},$$

und für wasserfreie Raffinose

$$R = \frac{P - Z}{1{,}852}$$

ergiebt. Nach Gérard (Bl. Ass. 9, 20; Z. 41, 734), sowie nach Baumann (Ö. 20, 965), lassen sich diese Ausdrücke in

$$Z = 0{,}61073\,P - 1{,}19190\,J, \text{ und } R = 0{,}5405\,(P - Z)$$

umformen, in welcher Gestalt sie leicht die Anlage von Tabellen für die zumeist in Betracht kommenden Werthe von $P$, $J$, und $Z$ gestatten, welche dann die sonst in jedem Einzelfalle nöthigen Rechnungen überflüssig machen. Es sind z. B. die Werthe für 1 bis 10 × 0,61073 nach Baumann: 0,6107, 1,2215, 1,8322, 2,4429, 3,0537, 3,6644, 4,2751, 4,8858, 5,4966, 6,1073, die Werthe für 1 bis 10 × 1,19190: 1,1919, 2,3818, 3,5757, 4,7676, 5,9595, 7,1514, 8,3433, 9,5352, 10,7271, 11,9190, und die Werthe für 1 bis 10 × 0,5405: 0,541, 1,081, 1,622, 2,162, 2,703, 3,243, 3,784, 4,324 4,865, 5,405.

Polarisirt man die invertirte Lösung nicht bei 20° sondern bei $t^0$, so rechnet man den beobachteten Werth nach der Gleichung $J_{20} = J_t + K.S.(20 - t)$ um, und setzt die so corrigirte Zahl

in die obigen Formeln ein; hat man nach HERZFELD's Vorschriften gearbeitet, so beträgt die, für je 1° C. stattfindende Veränderung, beim Rohrzucker

$$\frac{0,50}{100 + 32,66} = 0,00377,$$

bei der Raffinose

$$\frac{0,29}{157,15 - 80,53} = 0,00378,$$

und für das Gemisch beider Zucker 0,00375, so dass man in allen Fällen mit genügender Genauigkeit $K = 0,0038$ in obige Gleichung einsetzen kann; für die Werthe $S = 5$ bis 134 und $(20 - t) = 1$ bis 9, hat BAUMANN (Ö. 20, 965) Tabellen zu derselben berechnet. Wurde eine andere als die HERZFELD'sche Arbeitsweise befolgt, so hat man

$$K = \frac{0,5}{100 - J},$$

worin $J$ die Linksdrehung des invertirten ganzen Normalgewichtes bedeutet. Ist endlich zwar HERZFELD's Methode benutzt, aber statt des ganzen Normalgewichtes nur ein Betrag von 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 Proc. desselben gelöst worden, so beträgt die Differenz $Z_R$ (d. i. Zucker nach der Raffinoseformel) $- P$: 0,10, 0,19, 0,25, 0,28, 0,30, 0,29, 0,24, 0,20, 0,11; invertirt man das ganze Normalgewicht nebst 70 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure durch 15 bis 20 Minuten langes Erwärmen auf nur 50°, so hat man

$$Z_R = \frac{0,5124\ P - J}{0,8628},$$

und falls nur 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 Proc. des Normalgewichtes gelöst sind, beträgt $Z_R - P$: 0,21, 0,36, 0,48, 0,55, 0,57, 0,55, 0,48, 0,36, 0,21 (HAMMERSCHMIDT, Z. 40, 465; 41, 157).

Zu allgemein gültigen, einfachen Formeln gelangt man nach HERLES auch (Z. B. 13, 559; 15, 528), wenn man bedenkt, dass die Gleichung $P = Z + 1,85\ R$ nach der Inversion in die Gestalt

$$P' = (z + 0,005\ t)\ Z + 1,85\ R\ (r + 0,002\ t)$$

übergeht, wobei $z$ und $r$ die Inversionspolarisation für je 1° ursprünglicher Drehung bei 0° bedeuten, und $t$ die Temperatur angiebt. Man findet hieraus

$$Z = \frac{(r + 0,002\ t)\ P - P'}{(r - z) - 0,003\ t}, \quad \text{und} \quad R = \frac{P - Z}{1,85};$$

diese Ausdrücke enthalten keine bestimmte Inversionsconstante, sondern gestatten, die für jeden Fall als richtig befundenen Werthe einzusetzen. Nimmt man z. B. nach HERZFELD an, dass die Drehung + 100°, nach der Inversion, für Rohrzucker in — 32,66° bei 20° C., und für Raffinose in + 51,29° übergeht, so hat man, für $t = 0^0$, $z = -0{,}4266$ und $r = 0{,}4724$, also

$$Z = \frac{(0{,}4724 + 0{,}002\,t)\,P - P'}{0{,}899 - 0{,}003\,t},$$

demnach für $t = 20^0$

$$Z = \frac{0{,}5124\,P - P'}{0{,}839},$$

d. i. die von HERZFELD aufgestellte Formel. Klärt man mit Bleinitrat, so wird $r = -0{,}435$, demnach

$$Z = \frac{(0{,}4724 + 0{,}002\,t)\,P - P'}{0{,}9074 - 0{,}003\,t},$$

oder für $t = 20^0$

$$Z = \frac{0{,}5124\,P - P'}{0{,}8474}.$$

Zu analogen, jedoch wegen der benutzten, nur annähernd richtigen Drehungsconstanten weit ungenaueren Formeln, gelangten auch BREYER (Chz. 13, 559; Z. 39, 536), sowie VAN EKENSTEIN (N. Z. 21, 339), welcher Letztere den LAURENT'schen Polarimeter mit dem Normalgewichte 16,26 g, und als Lösungsmittel Methylalkohol von 60 bis 70 Proc. anwandte. Noch weiter von der Richtigkeit entfernen sich die Methoden LINDET's (C. r. 109, 115), der in Gegenwart von Zinkstaub invertirt, und MÉHAY's (S. ind. 38, 6), dessen Gleichungen zu ihrer Lösung viererlei Constanten und eine Interpolationstafel erfordern.

Enthalten die zu untersuchenden Producte ausser Rohrzucker und Raffinose noch andere Stoffe, wie dies bei den Zuckern, Syrupen, und Melassen des Fabrikbetriebes und des Handels der Fall ist, so hat die Anwendung der Raffinoseformel keine Berechtigung mehr, und kann keinesfalls genaue Resultate ergeben, denn einerseits ändert sich die Drehung der invertirten Lösung mit der (durch die Anwesenheit des Nichtzuckers veränderten) Concentration, andererseits besitzen die fremden Substanzen häufig selbst optische Activität, die sich unter den Bedingungen des Inversionsverfahrens zuweilen auch weiter verändert (CREYDT, D. Z. 13, 807; HERZFELD, D. Z. 13, 906 und Z. 38, 635). So z. B. wird die Raffinoseformel ganz unsicher, wenn Producte der Ueber-

hitzung, oder der unvollständigen Zersetzung invertirter Saccharose und Raffinose durch Kalk, in grösserer Menge vorhanden sind, da diese zumeist eine mehr oder weniger grosse, durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure nur unbedeutend veränderliche Rechtsdrehung besitzen, und sich durch ihr meist starkes, jedoch sehr wechselndes Reductionsvermögen, auch der Bestimmung mit Kupferlösung entziehen (HERZFELD, Z. 40, 266; DEGENER, D. Z. 19, 1210); nach GUNNING (Bl. B. 4, 318; Z. 39, 368) und nach STROHMER (Ö. 23, 743) kommen aber auch fast oder ganz optisch-inactive Nichtzuckerstoffe vor, die erst nach der Inversion eine bedeutende Rechtsdrehung erlangen, zu denen nach STROHMER z. B. das Assamar gehört.

Wird daher die Raffinoseformel auf Zucker und Melassen des Fabrikbetriebes und Handels angewandt, so findet man auch bei Producten der reinen Rübenverarbeitung Differenzen, die bei Erstproducten 0,4 bis 0,5 Proc., bei Melassen 1 bis 3 Proc. erreichen und überschreiten können (WOHL, Z. 38, 763; LIPPMANN, D. Z. 13, 1323). Es ist demnach auch umgekehrt nicht zulässig, aus dem Auftreten derartiger Differenzen sofort auf die Gegenwart von Raffinose zu schliessen, vielmehr rühren solche Unterschiede, ausser von den zulässigen Versuchsfehlern, in der Regel von der Anwesenheit der erwähnten Zersetzungs- und Ueberhitzungsproducte, der saccharinsauren Salze, des Dextrans, und ähnlicher hochpolarisirender Stoffe, sowie des in vielen Melassen nachgewiesenen, optisch-activen, gährungsunfähigen Nichtzuckers her (HERZFELD, Z. 42, 150; AULARD, Bl. B. 6, 24; DELTOUR, Bl. B. 7, 179). Rübenzucker z. B. wird man daher erst dann als Raffinose-verdächtig betrachten dürfen, wenn die Differenz zwischen dem polarimetrisch und dem durch die Raffinoseformel ermittelten Zuckergehalte, annähernd ein ganzes Procent beträgt.

Um es beim Auftreten solcher geringer Abweichungen wahrscheinlich zu machen, dass wirklich Raffinose vorliegt und kein blosser Versuchsfehler stattfand, hat SCHEIBLER (Z. 38, 644) eine Methode empfohlen, die allerdings eine Annahme in die Rechnung einführt, nämlich die, dass bei hochprocentigen Zuckern der Gehalt an organischem Nichtzucker dem an Asche mindestens gleich sei; zieht man dann von 100 den Gehalt an Wasser, Asche, und organischem Nichtzucker (dieser Annahme gemäss) ab, und betrachtet den Rest $a = x + y$, d. h. als Summe von Zucker und wasserfreier Raffinose, so ergiebt sich aus $P = x + 1{,}85\,y$: für Zucker

$$x = \frac{1{,}85\,a - P}{0{,}85},$$

und für Raffinose

$$y = a - \frac{1{,}85\,a - P}{0{,}85}.$$

Je mehr organischer Nichtzucker vorhanden ist, desto unrichtiger wird natürlich das Resultat dieser Wahrscheinlichkeitsrechnung sein.

Ob die, nach der Inversion beobachtete verminderte Linksdrehung wirklich durch Gegenwart von Raffinose bedingt ist, lässt sich durch Untersuchung der invertirten Flüssigkeit mittelst FEHLING'scher Lösung controliren (HERZFELD, Z. 38, 699); die Angabe von PREUSS (Z. 38, 722), dass Gemenge invertirter Saccharose und Raffinose genau die der Summe beider Bestandtheile entsprechende Kupfermenge ausscheiden, ist jedoch nicht richtig, es findet vielmehr, nach BAUMANN (Ö. 20, 962), eine gegenseitige Beeinflussung der Bestandtheile statt, infolge deren stets weniger als die berechnete Menge Kupfer ausfällt, und die deshalb berücksichtigt werden muss. Enthält dann die Substanz $x$ Proc. Zucker und $y$ Proc. wasserfreier Raffinose, so hat man

$$P_1 = -0{,}3266\,x + 0{,}9491\,y$$

als Drehung nach der Inversion; zur Kupferbestimmung nach HERZFELD's Methode gelangen 0,1628 g Substanz, also ist

$$\mathrm{Cu} = \frac{0{,}1628\,F_1}{100}\,x + \frac{0{,}1628\,F_2}{100}\,y,$$

woraus sich

$$x = \frac{582{,}98\,\mathrm{Cu} - P_1 . F_2}{0{,}9491\,F_1 + 0{,}3266\,F_2},$$

und $y = 1{,}054\,P_1 + 0{,}344\,x$ ergiebt. Führt man die, mittelst Gemischen bekannter Zusammensetzung ermittelten Factoren $F_1$ und $F_2$ in diese Gleichungen ein, so berechnet sich für $\mathrm{Cu} = 150$ mg, $x = 248{,}1\,\mathrm{Cu} - 0{,}605\,P_1$, und für $\mathrm{Cu} = 160$, 170, 180, 190, 200 mg, hat man statt des Coëfficienten 248,1 einzusetzen: 248,4, 248,7, 249,2, 249,7, 250,0, und statt 0,605 den Coëfficienten 0,604.

### d) Raffinose neben Rohrzucker und Invertzucker.

Zur Bestimmung von Raffinose neben Rohrzucker und Invertzucker hat WORTMANN (Z. 39, 767) eine Methode ausgearbeitet,

die auf folgenden Erwägungen beruht: Bezeichnet $P$ die directe und $P'$ die Inversions-Polarisation des Normalgewichtes (26,048 g) bei 20°, und $N = \frac{Cu \, . \, 47}{q}$ den zunächst annähernd bestimmten Invertzuckergehalt (wobei $q$ die angewandte Substanzmenge, und 47 den Durchschnittsfactor der MEISSL'schen Tabelle bedeutet), ist ferner die Linksdrehung von 26,048 g Invertzucker — 31,03°, also der Drehungsfactor für Invertzucker 0,3103, so gelten die Gleichungen:

$$P = Z + 1{,}85\, R - 0{,}3103\, N, \quad \text{und} \quad P' = -0{,}3266\, Z + 0{,}9598\, R - 0{,}3103\, N.$$

Aus diesen ergiebt sich

$$Z = \frac{0{,}9598\, P - 1{,}85\, P' - 0{,}277\, N}{1{,}5648}, \quad \text{und} \quad R = \frac{P - Z + 0{,}3103\, N}{1{,}85};$$

die von Saccharose und Raffinose zusammen hervorgerufene Drehung $P - 1{,}85\, R$ dient in bekannter Weise zur Ermittelung des MEISSL'schen Factors, und den mit Hülfe desselben berechneten genauen Werth $J$ des Invertzuckergehaltes setzt man in die obigen Formeln statt $N$ ein, und erhält so auch die genauen Zahlen für $Z$ und $R$.

Die weiter oben (im Absatze c) beschriebene Methode BAUMANN's (Ö. 20, 962) lässt sich für den vorliegenden Fall ebenfalls anwenden, nur wird $x$ nicht bloss den Gehalt an Rohrzucker, sondern zugleich auch den an Invertzucker (als Rohrzucker berechnet) umfassen; um den Rohrzucker allein zu ermitteln, bestimmt man den Invertzucker direct nach dem Verfahren von MEISSL und HILLER, und benutzt dabei zur Berechnung des Factors $F$ den schon bekannten Gesammtzuckergehalt.

Ein Vorschlag PELLET's (Bl. Ass. 8, 623), den Invertzucker durch Kochen mit Kali zu zerstören, und die Lösung dann nach der Inversionsmethode zu untersuchen, ist nicht empfehlenswerth, da bei der Zerstörung des Invertzuckers linksdrehende Substanzen zurückbleiben, denen schwerlich das unter allen Umständen constante Rotationsvermögen zukommen dürfte, das ihnen PELLET, ohne genügende Beweise zu erbringen, zuschreibt.

### e) Raffinose neben anderen Substanzen.

Zur Bestimmung von Raffinose neben Rohrzucker und Saccharin haben PELLET und BIARD (S. ind. 25, 505) eine Methode ausgearbeitet, die auf der Unveränderlichkeit des Saccharins

unter den Bedingungen der Inversion beruht; doch machen schon kleine Beobachtungsfehler die Resultate in hohem Maasse ungenau.

Eine quantitative Bestimmung der Raffinose neben Traubenzucker und Dextrin, z. B. in mit Stärkesyrup versetzten Melassen, ist nach der optischen Methode nicht, und nach der Schleimsäuremethode nur annähernd, und bloss bei Gegenwart grösserer Raffinosemengen möglich; der qualitative Nachweis gelingt am sichersten durch Abscheidung der Raffinose mittelst Strontianhydrat (HERZFELD, Z. 42, 150).

In Mischungen verschiedener Zucker, Dextrine, Extractivstoffe, u. dergl., wie sie z. B. in Bieren und Bierwürzen vorliegen, lässt sich nach BAU (Chz. 18, 1794) die Raffinose ziemlich sicher auf Grund ihrer Eigenschaft bestimmen, von Unterhefen vollständig, von Oberhefen aber nur theilweise vergohren zu werden. Man vertheilt die 10- bis 12procentige Lösung der Substanz, eventuell nach Zusatz von Nährstoffen, in vier 300 ccm-Flaschen, wägt diese, verschliesst sie keimdicht mit Watte, sterilisirt, und impft je zwei derselben mit einer Reincultur von Unter- bezw. von Oberhefe; nach vollständiger Vergährung bei 25° öffnet man je eine Probeflasche, ergänzt mit Wasser bis zum ursprünglichen Gewichte, filtrirt oder centrifugirt die Hefe ab, und bestimmt den Gehalt an Melibiose nach der Polarisations- und Reductions-Methode. Die mit Unterhefe vergohrene Lösung dient zum Vergleiche und zur Controle; die beiden übrigen Probeflaschen lässt man noch einige Tage stehen, und überzeugt sich dann, ob keine weitere Veränderung mehr eingetreten ist.

Diese Methode ist für alle Lösungen anwendbar, die keine antiseptischen Stoffe enthalten, also z. B. nicht unmittelbar für stark alkalische Melassen; Anwesenheit von Galaktose kann Fehler verursachen, da nach FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) auch diese Zuckerart von Unterhefen leicht und rasch, von Oberhefen aber nur schwierig und langsam vergohren wird. Der wesentlichste Nachtheil des Verfahrens ist aber die erforderliche Zeitdauer, die 10 bis 14 Tage beträgt.

## B. Die Melecitose (Melecitriose).

Die Melecitose wurde, nachdem sie schon von BONASTRE (J. ph. II, 19, 443) beobachtet worden war, von BERTHELOT (A. ch. III, 46, 87; 55, 282) in der Manna von Pinus larix, von VILLIERS (C. r. 84, 35), MARKOWNIKOFF (S. 1885, 943), und

ALECHIN (A. ch. VI, 18, 532; Bl. II, 46, 824) in der Turkestan-Manna, dem sogen. Terendjabin (herrührend von Alhagi Maurorum), und von MAQUENNE (C. r. 117, 127) im Honigthau der Linde aufgefunden; 100 kg Lindenblätter enthalten bis 100 g Melecitose.

Zur Darstellung dieser Zuckerart zieht man die Manna mit 4 Thln. lauem Wasser aus, und lässt den filtrirten und eingedickten Extract drei bis vier Tage stehen; das Rohproduct löst man in wenig heissem Wasser, setzt 1 Vol. starken Alkohol zu, filtrirt die aufgekochte Flüssigkeit noch heiss, lässt erkalten, und reinigt die Krystalle noch mehrmals auf die nämliche Weise (ALECHIN, a. a. O.).

Die Melecitose hat nicht, wie BERTHELOT annahm, die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, sondern ihre Formel, die auch die Moleculargrösse richtig wiedergiebt, ist nach ALECHIN $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$. Dieses Hydrat krystallisirt in kleinen, glänzenden, harten, schwach süssen Krystallen, die nach BERTHELOT monoklin sind ($0P:\infty P = 92^\circ 40'$; $\infty P:\infty P = 86^\circ 44'$), nach ALECHIN aber rhombisch; die Krystalle verwittern an der Luft, zersetzen sich bei raschem Erhitzen gegen 200°, geben aber bei allmählichem vorsichtigen Erwärmen alles Krystallwasser ohne Zersetzung ab. Es verbleibt dann das Anhydrid $C_{18}H_{32}O_{16}$, das man aus heisser, concentrirter, wässeriger, sowie aus stark alkoholischer Lösung auch direct krystallisirt erhalten kann; es bildet ein zartes, weisses Krystallpulver oder durchsichtige Blättchen vom spec. Gew. 1,54 bei 17,5°, die, rasch erhitzt, nicht ganz constant bei 148 bis 150° schmelzen. Wie es scheint, existirt auch noch ein zweites Hydrat, $C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O$.

In Wasser löst sich die Melecitose leicht (1 Thl. Anhydrid erfordert bei 17,5° 2,73 Thle., bei 100° 0,32 Thle.), in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem Alkohol wenig, und in Aether gar nicht. Das Drehungsvermögen beträgt, für das Anhydrid, nach BERTHELOT $\alpha_j = +94,1^\circ$, nach VILLIERS $\alpha_D = +88^\circ 51'$, und nach MAQUENNE, bei $c = 10$, $\alpha_D = +88,65$ bis $+88,80$; für Lösungen mit $p$ Proc. des Hydrates fand ALECHIN $\alpha_D = +83,0 + 0,07014\,p^\circ$.

Die Verbrennungswärme bestimmten STOHMANN und LANGBEIN (J. pr. II, 45, 305) bei constantem Volum zu 3913,7 cal. für 1 g und 2043,0 Cal. für 1 g-Mol., bei constantem Drucke zu 2043,0 Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme zu 822 Cal.

Der alkoholischen Gährung mit Hefe ist die Melecitose nach BERTHELOT und ALECHIN nicht fähig; der Ananashefe genannte Schimmelpilz KAYSER's (Centr. 92, 483) vergährt sie aber.

Alkalien und FEHLING'sche Lösung wirken auf Melecitose nicht ein, concentrirte Schwefelsäure verkohlt sie, Salpetersäure liefert allein Oxalsäure, und bei andauerndem langen Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht ausschliesslich d-Glykose (BERTHELOT, a. a. O.). Wie indess ALECHIN fand, verläuft der Inversionsvorgang in zwei deutlich unterscheidbaren Phasen; beim Stehen mit kalter 20procentiger Salzsäure, oder beim Erwärmen mit einprocentiger Schwefelsäure, zerfällt die Melecitose zunächst ziemlich rasch gemäss der Gleichung

$$C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}$$

in Traubenzucker und Turanose (s. diese), und die Rotation der Lösung fällt dabei nur auf etwa $+ 63^0$; erst bei weiterem andauernden Kochen wird dann auch die Turanose invertirt, so dass schliesslich die Drehung auf $+ 51^0$ sinkt, d. h. auf die des Traubenzuckers. Davon, dass dieser allein in der Endlösung vorhanden ist, kann man sich, nach MAQUENNE (a. a. O.), leicht durch Darstellung des Osazones überzeugen. — Die Wärmetönung bei vollständiger Inversion beträgt nach STOHMANN und LANGBEIN (a. a. O.) + 21,9 Cal.

Durch erschöpfendes Acetyliren der Melecitose erhielt ALECHIN ein Hendekacetat $C_{18}H_{21}(C_2H_3O)_{11}O_{16}$; es krystallisirt aus einem Gemische von Alkohol und Essigäther in grossen monoklinen Prismen vom Schmelzp. $170^0$ und vom spec. Gew. 1,32, schmeckt sehr bitter, wirkt nicht reducirend, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Essigäther, und Benzol leicht löslich, und zeigt für $c = 0{,}6243$ in Benzollösung $\alpha_D^{20} = + 110{,}44$.

Doppelverbindungen der Melecitose mit den Alkalichloriden vermochte ALECHIN nicht darzustellen.

## C. Die Stachyose.

Die Stachyose, welche von PLANTA (L. V. 25, 473) anfangs für ein Galaktan angesehen, bei näherer Untersuchung aber von PLANTA und SCHULZE als Zuckerart erkannt wurde (B. 23, 1692 und 24, 2705; L. V. 40, 277 und 41, 123) findet sich in den Wurzelknollen von Stachys tuberifera, und soll in diesen angeblich aus Stärke entstehen (HANAUSEK, Centr. 94, 518). Nach SCHULZE und PLANTA enthalten die Knollen, bezw. deren Trocken-

substanz 14,16 bez. 73,07 Proc., nach STROHMER und Stift (Ö. 20. 895) 13,92 bezw. 63,50 Proc. Stachyose.

Zur Darstellung derselben reinigt man den ausgepressten Wurzelsaft mit Bleiessig und Quecksilbernitrat, neutralisirt (nach dem Ausfällen des Bleies und Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff) mit Ammoniak, concentrirt am Wasserbade zum Syrup, giesst diesen in Weingeist, behandelt die in Wasser aufgelöste Fällung mit Phosphorwolframsäure, concentrirt das Filtrat, und giesst es in absoluten Alkohol; die ausgeschiedenen weissen Flocken löst man in Wasser, fällt abermals mit Alkohol, u. s. f. und giesst schliesslich die eingedickte wässerige Lösung in so viel Alkohol, dass die Flüssigkeit 91 Proc. desselben enthält: dabei fällt ein Theil der Stachyose sofort aus, während sich der Rest aus der filtrirten Lösung nach einigen Wochen krystallinisch absondert. Hat man einmal fertige Krystalle, so kann man diese in die concentrirte wässerige Lösung des Zuckers einrühren, die dann bald zu einem Brei mikroskopischer weisser Krystalle erstarrt.

Die Stachyose krystallisirt in harten, glänzenden, doppeltbrechenden, farblosen Tafeln, die nach SCHALL (B. 23, 1696) dem triklinen Systeme angehören, und $a:b:c = 0{,}7848:1:?$, $\alpha = 88^0 44^1/_2{}'$, $\beta = 92^0 33^1/_2{}'$, $\gamma = 153^0 43^1/_2{}'$ zeigen; sie schmeckt sehr süss, und ist leicht in Wasser, wenig in Weingeist, und gar nicht in absolutem Alkohol löslich. Als Formel der Stachyose, die auch mit der, nach RAOULT's Methode gemessenen Moleculargrösse am besten übereinstimmt, geben SCHULZE und PLANTA $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ an (B. 24, 2705); doch ist auch die verdoppelte Formel $C_{36}H_{64}O_{32} + 6H_2O$ nicht ganz ausgeschlossen (s. unten).

Das Krystallwasser entweicht bei langsamem Erwärmen z. Thl bei 103 bis 104°, gänzlich aber erst bei 110 bis 115°, wobei jedoch oberhalb 110° schon gleichzeitig Zersetzung des Zuckers beginnt; die bei 115° verbleibende Substanz scheint die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ zu haben, was $C_{36}H_{64}O_{32}$ weniger 1 Mol. Wasser entspräche.

Die wasserfreie Stachyose ist rechtsdrehend, und zwar beträgt für $c = 9$ bis 9,5 $\alpha_D = +147{,}9$ bis $+148{,}1^0$.

Gegen Alkalien und FEHLING'sche Lösung ist die Stachyose beständig; Salpetersäure oxydirt sie, und giebt dabei 37 bis 38 Proc. Schleimsäure. Beim längeren anhaltenden Kochen mit verdünnten Mineralsäuren erfolgt allmähliche Hydrolyse, und die Drehung

sinkt schliesslich auf + 43°; Producte der Inversion sind annähernd 50 Proc. d-Galaktose und 50 Proc. eines Gemisches, das aus $^2/_3$ Traubenzucker und $^1/_3$ d-Fruktose, oder aus $^2/_3$ d-Fruktose und $^1/_3$ Traubenzucker zu bestehen scheint, — eine Zusammensetzung, die auf die verdoppelte Formel $C_{36}H_{64}O_{32}$ hindeutet. Nach WINTERSTEIN (L. V. 41, 375) erhält man das Maximum an Monosen, 80,14 Proc., d. i. 74,52 Proc. der theoretischen Menge, bei einstündiger Inversion der Stachyose mit zweiprocentiger Salz- oder Schwefelsäure; bei $1^1/_2$ stündigem Kochen wird schon viel Fruktose zerstört.

Die Stachyose verbindet sich mit den Alkalien, z. B. mit Natron zu $C_{18}H_{31}NaO_{16}$, wird aber von Baryt und Strontian nicht gefällt; mit Bleiessig entsteht in alkoholischer, und mit ammoniakalischem Bleiessig auch in wässeriger Lösung eine unlösliche Verbindung.

Mit Phloroglucin und Salzsäure giebt Stachyose keine, mit Resorcin und Salzsäure eine rothe, aber nicht charakteristische Färbung. Die Bestimmung nach der Inversionsmethode ist nicht ausführbar, weil das zur völligen Hydrolyse nöthige lange Kochen zu viel Fruktose zersetzt; aber auch die Schleimsäuremethode liefert unzuverlässige, von den Ergebnissen der directen Untersuchung weit abliegende Resultate.

## D. Die Gentianose.

Die Gentianose findet sich nach MEYER (H. 6, 135) im Wurzelsafte von Gentiana lutea, und kann durch fractionirtes Fällen des gereinigten Extractes mit Alkohol von 95 Proc. und Aether rein erhalten werden. Sie krystallisirt in weissen, schwach süss schmeckenden Täfelchen vom Schmelzp. 210°, und hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{16}$ oder $C_{36}H_{64}O_{32}$, und in getrocknetem Zustande $C_{36}H_{62}O_{31}$ (?). Sie löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem, besser in heissem Alkohol, ist gährungsfähig, wirkt nicht reducirend, zeigt sofort nach dem Lösen die Drehung $\alpha_D = +33{,}4°$, nach vorherigem Aufkochen aber $+65{,}7°$, und wird durch verdünnte Säuren hydrolysirt; das Product der Inversion ist linksdrehend ($\alpha_D = -20{,}2°$), und reducirt FEHLING'sche Lösung etwa ebenso stark wie Traubenzucker.

## E. Die Laktosinose (Laktosin).

Die Laktosinose wurde von MEYER (B. 17, 685) in den Wurzeln von Silene vulgaris und anderer Cariophyllaceen entdeckt, von

ROBERT auch in der Quillaiarinde nachgewiesen, und wird dargestellt, indem man den ausgepressten Saft fractionirt mit Alkohol fällt, die wässerige Lösung des Niederschlages mit Bleiessig klärt, das Filtrat mit ammoniakalischem Bleizucker versetzt, die Bleiverbindung des Zuckers durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das concentrirte Filtrat mit Alkohol fällt, und die, über Schwefelsäure und zuletzt bei 110° getrocknete amorphe Masse, einen bis drei Tage mit einer zur Auflösung des Ganzen unzureichenden Menge 80procentigen Alkohols am Rückflusskühler kocht.

Beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Flüssigkeit scheidet sich die Laktosinose in kleinen glänzenden Krystallen ab, die, über Schwefelsäure getrocknet, der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ oder $C_{36}H_{64}O_{32}$ entsprechen, und sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol von 50 Proc., und schwer in heissem Alkohol von 80 Proc. lösen (in 350 Thln.); die concentrirte wässerige Lösung ist dickflüssig und klebrig, und zeigt eine, mit der Temperatur wenig veränderliche Rechtsdrehung, $\alpha_D^{18} = +211,7°$. Bei 110° getrocknet, wird die Laktosinose amorph, und die Drehung der Substanz, deren Zusammensetzung $C_{36}H_{62}O_{31}$ zu sein scheint, beträgt nur + 190, oder selbst bloss + 168°; durch Eindunsten einer stark concentrirten wässerigen Lösung über Schwefelsäure erhält man ebenfalls eine amorphe, glasige, leicht zerreibliche Masse.

Die krystallisirte Laktosinose wird durch Alkalien oder Kalkwasser nicht angegriffen, und wirkt bei kurzem Kochen mit FEHLING'scher Lösung gar nicht, bei längerem Kochen (sieben Minuten) sehr schwach reducirend. Salpetersäure oxydirt sie, und giebt dabei viel Schleimsäure; kocht man 1 Thl. Laktosinose in einprocentiger Lösung mit 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure vier Stunden am Rückflusskühler, so tritt Inversion ein, die in der ersten Stunde bis etwa 50 Proc., dann aber nur langsam fortschreitet, wobei die Rotation auf $\alpha_D^{15} = +48,9°$ sinkt. Producte der Hydrolyse sind etwa 45 Proc. d-Galaktose, ein rechtsdrehender, krystallisirbarer, in heissem Alkohol von 95 Proc. löslicher, und ein darin unlöslicher (linksdrehender?) Zucker.

In alkoholischer Lösung giebt die Laktosinose Verbindungen mit den Alkalien und Erdalkalien; mit Bleiessig liefert sie in alkoholischer, mit ammoniakalischem Bleiessig auch in wässeriger Lösung eine Bleiverbindung, während Bleiessig in wässeriger, und Bleizucker in wässeriger oder alkoholischer Lösung, keine Fällung bewirken.

## F. Die Sekalose.

Die Sekalose (früher β-Lävulin genannt) findet sich nach SCHULZE und FRANKFURT (B. 27, 65 und 3525) im unreifen Roggen, und kann aus den alkoholischen Extracten desselben durch Strontianhydrat gefällt, und ähnlich wie die Stachyose gereinigt werden. Ueber Schwefelsäure getrocknet bildet sie ein schneeweisses, hygroskopisches Pulver, anscheinend der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ entsprechend, das sich sehr leicht in Wasser löst; aus der concentrirten wässerigen Lösung fällt Alkohol ein Hydrat, das in mikroskopischen, weissen Prismen krystallisirt. Die Sekalose zeigt Linksdrehung (für $c = 10$ $\alpha_D = -28{,}6$ bis $-28{,}9^0$), und liefert bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren, die schon bei 80° sehr leicht erfolgt, ausschliesslich d-Fruktose.

## G. Zucker $C_{18}H_{32}O_{16}$ aus Stärke.

Durch Einwirkung von Diastase (aus bei höherer Temperatur bereitetem Braumalze) auf Stärke, wollen LING und BAKER (Chz. 19, 236) neben d-Glykose einen Zucker $C_{18}H_{32}O_{16}$ erhalten haben, welcher der Isomaltose sehr ähnlich ist, jedoch ein, in feinen gelben Nadeln vom Schmelzp. 150 bis 153° krystallisirendes Osazon liefert, dessen Analyse die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ bestätigt. Mittelst nach LINTNER's Vorschrift dargestellter Diastase wurde dieser Zucker nicht erhalten, sondern hauptsächlich ein Dextrin (?) $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder $C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$, das eine mikrokrystallinische, sehr hygroskopische Masse bildet, die Drehung $\alpha_D = +143^0$ besitzt, etwa so stark reducirt wie 81,5 Thle. Maltose, nicht oder kaum gährungsfähig ist, durch Diastase weiterhin in d-Glykose übergeführt wird, beim Acetyliren etwa 50 Proc. Maltose-Octacetat ergiebt, und mit Phenylhydrazin zwei Osazone entstehen lässt, deren eines, das die Hauptmenge ausmacht, bei 182 bis 185°, das andere bei 145 bis 152° schmilzt. Unter diesen Umständen erscheint es nicht ausgeschlossen, dass auch die Substanz $C_{18}H_{32}O_{16}$ kein Zucker, sondern ein Dextrin ist, und sei diesbezüglich nur an das von GRIMAUX und LEFÈVRE beobachtete Dextrin $C_{18}H_{32}O_{16}$ erinnert (siehe oben). Nach LINTNER (Centr. 95, 742) ist es aber auch nicht unmöglich, dass zwar ein Zucker $C_{18}H_{32}O_{16}$ vorliegt, dass er jedoch nicht aus der Stärke durch Diastase, sondern aus Dextrin durch ein der Glykase ähnliches Enzym abgespalten wurde.

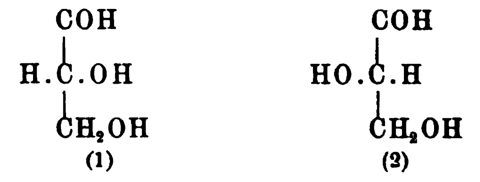
---

Vierter Theil.

# I. Constitution, Configuration, und Synthese der Zuckerarten.

Die Lehren von der Constitution und Configuration der Zuckerarten, sowie die Methoden zur Synthese derselben, haben sich in enger Gemeinschaft mit den zuerst 1874 von LE BEL und VANT' HOFF aufgestellten Theorien vom asymmetrischen Kohlenstoffatome, von der, durch dieses bedingten optischen Activität, und von der räumlichen oder Stereo-Isomerie der Körper entwickelt; die Grundlagen dieser Theorien müssen hier als bekannt vorausgesetzt werden, und können nur insoweit einer Erörterung unterliegen, als dies ihr unmittelbarer Zusammenhang mit dem zu behandelnden Gegenstande erforderlich macht.

Die, als unterste Stufen in der Reihe der Zuckerarten zu betrachtenden Körper H.COH und $COH.CH_2OH$, d. s. die Aldehyde der Ameisensäure und Glykolsäure, vermögen offenbar nur in einer einzigen Form zu existiren, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom überhaupt noch nicht enthalten. Sobald jedoch ein solches Atom vorhanden ist, können zweierlei räumliche Anordnungen an ihm stattfinden, das seiner Gruppe zukommende optische Drehungsvermögen, *A*, vermag als $+A$ oder $-A$ aufzutreten, und es sind demnach für die Triosen, COH $.CHOH.CH_2OH$, schon zweierlei stereoisomere Formen denkbar:




Dieselben entsprechen zwei enantiomorphen Körpern, die ein gleich grosses, aber entgegengesetzt gerichtetes Drehungsvermögen

besitzen, und sich zu einer optisch-inactiven, sog. racemischen Modification ($+A-A$) zu verbinden vermögen; gehen dieselben in symmetrisch constituirte Derivate über, indem z. B. COH ebenfalls zu $CH_2OH$ reducirt, oder COH und $CH_2OH$ zu COOH oxydirt wird, so verschwinden die räumlichen Gegensätze, und die Stoffe




d. i. Tartronsäure und Glycerin, sind daher nur in einer einzigen Form möglich, und auch nur in einer einzigen bekannt. Die beiden Triosen selbst konnten bisher allerdings noch nicht isolirt und getrennt werden, dagegen ist von den zugehörigen einbasischen Säuren, den Glycerinsäuren, $CH_2OH.CHOH.COOH$, ausser der optisch-inactiven racemischen Modification auch die rechtsdrehende bekannt (FRANKLAND und FREW, S. 1891, 81).

Sind zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so sind viererlei räumliche Anordnungen, also auch vier optisch-active Formen zulässig:

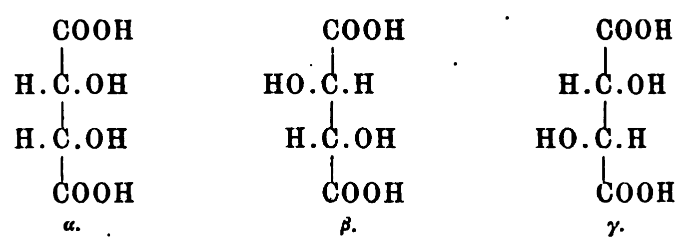
| | | | |
|---|---|---|---|
| + | − | + | − |
| + | + | − | − |
| (1) | (2) | (3) | (4) |

(1) und (4), sowie (2) und (3) sind enantiomorph, und können sich zu zwei optisch-inactiven racemischen Modificationen (1 + 4) und (2 + 3) verbinden. Es sind also z. B. vier stereoisomere Tetrosen denkbar:

| | | | |
|---|---|---|---|
| COH | COH | COH | COH |
| H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH | HO.C.H |
| H.C.OH | H.C.OH | HO.C.H | HO.C.H |
| $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ |
| (1) | (2) | (3) | (4) |

(1) und (4), sowie (2) und (3) werden gleiches, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen, und zwei optisch-inactive racemische Modificationen (1 + 4) und (2 + 3) zu liefern vermögen. Beim Uebergange in die zugehörigen symmetrischen Derivate werden offenbar von den vier Formen $\frac{+}{+}\ \frac{-}{+}\ \frac{+}{-}\ \frac{-}{-}$

die beiden äusseren identisch, indem die räumlichen Gegensätze zwischen ihnen verschwinden; von den Körpern COOH.(CHOH)$_2$.COOH und $CH_2OH.(CHOH)_2.CH_2OH$, d. s. die Weinsäuren und Erythrite, sind demnach nur drei Formen, nämlich $\begin{matrix}+ & - & +\\ + & + & -\end{matrix}$, denkbar und bekannt, z. B.




Von diesen sind β und γ enantiomorph und optisch-activ, und werden, die erstere (willkürlich) als Rechtsweinsäure oder d-Weinsäure, die zweite als Linksweinsäure oder l-Weinsäure bezeichnet; ihre racemische, optisch-inactive Verbindung, (β + γ), ist die i-Weinsäure oder Traubensäure, die auf verschiedene Weisen wieder in ihre optisch-activen Componenten zerlegt werden kann; α aber ist, infolge ihres symmetrischen Aufbaues, inactiv durch moleculare Compensation, und kann daher **nicht** in Componenten gespalten werden, — wie das bei der Anti- oder Meso-Weinsäure in der That zutrifft. In ganz analoger Weise verhält es sich auch mit den zugehörigen Alkoholen, den Erythriten; die α entsprechende Modification ist der natürlich vorkommende, nicht spaltbare, optisch-inactive Anti-Erythrit, dessen Oxydation nach Przibytek (B. 20, 1233) Antiweinsäure ergiebt, während der Verbindung (β + γ) der racemische, spaltbare, optisch-inactive Racemo-Erythrit gegenübersteht, den Griner (C. r. 116, 723; 117, 533) aus dem Divinyl $CH_2{=}CH.CH{=}CH_2$ synthetisch gewann (s. unten).

Sind **drei** asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so sind, analogen Ueberlegungen zufolge, **acht** optisch-active Formen zulässig:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + | − | + | − | + | + | − | − |
| + | − | − | + | + | − | − | + |
| + | − | + | − | − | − | + | + |
| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) |

Es sind also z. B. acht stereoisomere, optisch-active Pentosen möglich:

| (1) | (2) | (3) | (4) |
|---|---|---|---|
| COH | COH | COH | COH |
| H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH | HO.C.H |
| H.C.OH | HO.C.H | HO.C.H | H.C.OH |
| H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH | HO.C.H |
| $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ |

| (5) | (6) | (7) | (8) |
|---|---|---|---|
| COH | COH | COH | COH |
| H.C.OH | H.C.OH | HO.C.H | HO.C.H |
| H.C.OH | HO.C.H | HO.C.H | H.C.OH |
| HO.C.H | HO.C.H | H.C.OH | H.C.OH |
| $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$. |

Von diesen sind (1) und (2), (3) und (4), (5) und (7), (6) und (8) enantiomorph, und vermögen vier optisch-inactive racemische Verbindungen (1 + 2), (3 + 4), (5 + 7), (6 + 8) zu bilden. Beim Uebergange in die zugehörigen symmetrischen Derivate, werden offenbar (6) und (5), sowie (8) und (7) identisch, weil die räumlichen Gegensätze zwischen ihnen verschwinden, ferner wird aber auch (2) = (1), und (4) = (3), weil die Asymmetrie des mittleren Kohlenstoffatomes gänzlich aufgehoben erscheint; es verbleiben demnach nur vier Formen

| | | | |
|---|---|---|---|
| + | + | + | − |
| + | − | + | − |
| + | + | − | + |

von denen die dritte und vierte optisch-activ, enantiomorph, und zu einer racemischen Verbindung fähig sind, während die erste und zweite optisch-inactiv sein müssen, und dem entsprechend auch mit ihren Spiegelbildern nicht enantiomorph, sondern identisch sind. Daher leiten sich von den acht Symbolen der Pentosen nur vier solche für die Trioxyglutarsäuren ab:

| (α) | (β) | (γ) | (δ) |
|---|---|---|---|
| COOH | COOH | COOH | COOH |
| H.C.OH | H.C.OH | H.C.OH | HO.C.H |
| H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH | HO.C.H |
| H.C.OH | H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH |
| COOH | COOH | COOH | COOH |

Von diesen entspricht (α) den Pentosen (1) und (2), (β) den Pentosen (3) und (4), (γ) den Pentosen (5) und (6), und (δ) den Pentosen (7) und (8); (α) und (β) sind optisch-inactiv und nicht spaltbar, (γ) und (δ) sind optisch-activ, enantiomorph, und können eine racemische, optisch-inactive Verbindung ergeben. In ganz analoger Weise verhält es sich mit den zugehörigen Alkoholen $CH_2OH.(CHOH)_3.CH_2OH$, dem Arabit und seinen Isomeren.

Sind vier asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so sind sechzehn optisch-active Formen zulässig:

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + | − | + | + | − | − | + | − | − | + | + | − | + | − | − | + |
| + | − | + | − | − | + | + | + | − | − | + | − | − | + | + | − |
| + | − | + | − | − | + | − | − | + | + | − | + | + | − | + | − |
| + | − | − | − | + | + | + | − | − | − | − | + | − | + | − | + |
| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) | (10) | (11) | (12) | (13) | (14) | (15) | (16) |

Es sind also z. B. 16 stereoisomere, optisch-active Hexosen möglich:

| (1) | (2) | (3) | (4) |
|---|---|---|---|
| COH | COH | COH | COH |
| H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH | H.C.OH |
| H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH | HO.C.H |
| H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH | HO.C.H |
| H.C.OH | HO.C.H | HO.C.H | HO.C.H |
| $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| COH | COH | COH | COH |
| HO.C.H | HO.C.H | H.C.OH | HO.C.H |
| HO.C.H | H.C.OH | H.C.OH | H.C.OH |
| HO.C.H | H.C.OH | HO.C.H | HO.C.H |
| H.C.OH | H.C.OH | H.C.OH | HO.C.H |
| $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ |
| (5) | (6) | (7) | (8) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| COH | COH | COH | COH |
| HO.C.H | H.C.OH | H.C.OH | HO.C.H |
| HO.C.H | HO.C.H | H.C.OH | HO.C.H |
| H.C.OH | H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH |
| HO.C.H | H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH |
| $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ |
| (9) | (10) | (11) | (12) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| COH | COH | COH | COH |
| H.C.OH | HO.C.H | HO.C.H | H.C.OH |
| HO.C.H | H.C.OH | H.C.OH | HO.C.H |
| H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH | HO.C.H |
| HO.C.H | H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH |
| $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$. |
| (13) | (14) | (15) | (16) |

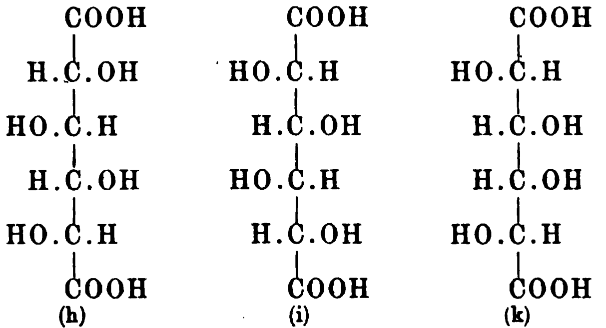
Von diesen sind (1) und (2), (3) und (5), (4) und (6), (7) und (9), (8) und (10), (11) und (12), (13) und (14), (15) und (16) enantiomorph, und vermögen acht optisch-inactive, racemische Verbindungen (1 + 2), (3 + 5), (4 + 6), (7 + 9), (8 + 10), (11 + 12), (13 + 14), (15 + 16), zu bilden. Beim Uebergange in die zugehörigen symmetrischen Derivate werden offenbar die Formen (2), (4), (6), (8), (10) mit den Formen (1), (3), (5), (7), (9) identisch, und es verbleiben demnach nur zehn Formen

| (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) | (g) | (h) | (i) | (k) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + | + | − | + | − | + | − | + | − | − |
| + | + | − | + | − | + | − | − | + | + |
| + | + | − | − | + | − | + | + | − | + |
| + | − | + | + | − | − | + | − | + | − |

von denen (a) und (k) durch intramoleculare Compensation inactiv und nicht spaltbar sind, während (b) und (c), (d) und (e), (f) und (g), (h) und (i) optisch-activ, enantiomorph, und zur Bildung von vier optisch-inactiven, racemischen Verbindungen (b + c), (d + e), (f + g), (h + i) fähig sein werden. Demgemäss leiten sich von den sechzehn Symbolen der Hexosen nur zehn solche für die Zuckersäuren oder Tetraoxyadipinsäuren ab:

| (a) | (b) | (c) | (d) |
|---|---|---|---|
| COOH | COOH | COOH | COOH |
| H.C.OH | H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH |
| H.C.OH | H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH |
| H.C.OH | H.C.OH | HO.C.H | HO.C.H |
| H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH | H.C.OH |
| COOH | COOH | COOH | COOH |

| (e) | (f) | (g) |
|---|---|---|
| COOH | COOH | COOH |
| HO.C.H | H.C.OH | HO.C.H |
| HO.C.H | H.C.OH | HO.C.H |
| H.C.OH | HO.C.H | H.C.OH |
| HO.C.H | HO.C.H | H.C.OH |
| COOH | COOH | COOH |




Von diesen entspricht (a) den Hexosen: (1) und (2); (b): (3) und (4); (c): (5) und (6); (d): (7) und (8); (e): (9) und (10); (f): (11); (g): (12); (h): (13); (i): (14); (k): (15) und (16). Die inactiven, nicht spaltbaren Formen sind hier, wie leicht ersichtlich, (a) und (k). Für die symmetrischen Alkohole $CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2OH$, die Mannite und ihre Isomeren, treffen ganz die nämlichen Verhältnisse zu.

Die zu jeder Classe der Zuckerarten gehörigen Ketonalkohole oder Ketosen enthalten weniger asymmetrische Kohlenstoffatome als die betreffenden Aldosen: im Fruchtzucker z. B., $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$, sind deren nur drei vorhanden und es gelten daher für die Ketohexosen dieser Constitution die nämlichen Gesetze der Configuration wie für die Aldopentosen, die ebenfalls nur drei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen. Die Zahl der möglichen Isomeren wird hier aber dadurch noch erhöht, dass die Ketongruppe auch eine der übrigen CHOH-Gruppen ersetzen kann, wodurch neue, und in vielen Fällen (z. B. bei Zuckerarten mit einer ungeraden Anzahl Kohlenstoffatomen) eigenartige Isomerie-Verhältnisse entstehen; da aber solche Ketosen zur Zeit nicht, oder wenigstens nicht mit Sicherheit bekannt sind, so erscheint eine eingehendere Erörterung dieses Punktes vorerst nicht nothwendig.

Um nun die Configuration der einzelnen Zuckerarten ermitteln, also feststellen zu können, welches der in den obigen Tabellen vorhandenen Symbole jeder der bekannten Zuckerarten entspricht, ist es zunächst nothwendig, die Constitution der letzteren zu erkennen, — eine Aufgabe, die schon seit dem Auftauchen der Structur-Theorie die Aufmerksamkeit zahlreicher Forscher auf sich gezogen hat.

Was zunächst die d-Glykose betrifft, so war BERTHELOT, der zuerst die ätherartigen Verbindungen derselben entdeckte, geneigt,

sie als sechsatomigen Alkohol zu betrachten, und sah in der vermeintlichen Existenz eines Hexacetates (das erst später als Pentacetat erkannt wurde) eine Stütze dieser Ansicht; doch entsprachen die beobachteten Thatsachen einer solchen Anschauung nicht in genügender Weise, namentlich was das, in vielen Fällen aldehydartige Verhalten des Traubenzuckers anbelangt. In Berücksichtigung dieser, auch von KEKULÉ in seinem Lehrbuche (1860) hervorgehobenen Aldehydnatur der Glykose, wurden alsbald eine Reihe von Formeln aufgestellt, so z. B. I. von ROCHLEDER (W. 1868, 618), II. von HLASIWETZ und HABERMANN (A. 155, 138), III. von KOLLI (B. 9, 77), IV. von KOLBE (J. pr. II, 22. 163):

I.
$$\begin{array}{l} C(OH)_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C(OH)_2 \end{array}$$

II.
$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COH \\ \| \\ C.OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

III.
$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CO \\ | \\ C<^{CH_2OH}_{OH} \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

IV.
$$\left.\begin{array}{r} CHOH= \\ CHOH= \\ CH_2OH- \\ CH_2OH- \end{array}\right| \begin{array}{l} COH \\ COH \end{array}$$

deren keine jedoch in Wirklichkeit die Aldehydgruppe $— C\lessdot^{O}_{H}$ enthält; ihre sonstigen Fehler und Unrichtigkeiten treten, wenn man sie im Lichte des heutigen Wissens betrachtet, zu klar hervor, um besonderer Erörterung zu bedürfen.

Als entsprechendste Formel, die das chemische Verhalten der Glykose in den meisten Fällen ausreichend zu erklären vermag, hat sich die von BAEYER (B. 3, 67) und von FITTIG (Z. 21. 270) angegebene bewährt:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COH, \end{array}$$

der gemäss die Glykose als Oxydationsproduct eines Körpers $CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2OH$ der Mannitreihe erscheint, als ein Aldehydalkohol, der, neben einer Aldehydgruppe, eine primäre und vier secundäre alkoholische Gruppen enthält. Dass die Moleculargrösse des Traubenzuckers durch diese Formel richtig wiedergegeben wird, haben die Untersuchungen nach der kryoskopischen, und nach verwandten Methoden bestätigt; dass die Kohlenstoffkette eine gerade ist, folgt erstens daraus, dass das Reductionsproduct des Traubenzuckers, der d-Sorbit $C_6H_{14}O_6$ (ebenso wie seine Isomeren, die Mannite und der Dulcit), durch Jodwasserstoff zu normalem, secundärem Hexyljodide $C_6H_{13}J$ reducirt wird, dessen Constitution $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$ ist (Erlenmeyer und Wanklyn, J. pr. I, 87, 123; Domac, M. 2, 322; Chancel, C. r. 100, 601; Hitzemann und Tollens, B. 22, 1048; Vincent und Delachanal, C. r. 109, 676; Meyer, B. 26, 2070), und zweitens daraus, dass die Reduction der Glykosecarbonsäuren mittelst Jodwasserstoff zur normalen Heptylsäure oder Oenanthylsäure $CH_3.(CH_2)_5.COOH$, führt (Kiliani, B. 19, 1128), sowie dass die Reduction der d-Glykonsäure normale Capronsäure, $CH_3.(CH_2)_4.COOH$, und jene der Zuckersäure normale Adipinsäure, $COOH.(CH_2)_4.COOH$, ergiebt. Mit dem Vorhandensein von fünf Hydroxylgruppen im Traubenzucker-Molecüle stimmt die Existenz des Pentacetates, Pentabenzoates, und analoger Verbindungen überein; der Sorbit und die anderen isomeren, durch Reduction der Hexosen entstehenden sechsatomigen Alkohole $CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2OH$, deren Moleculargrösse zu $C_6H_{14}O_6$ festgestellt ist (Paternò und Nasini, B. 21, 2158; Brown und Morris, N. 57, 196), geben dem entsprechend Hexacetate und Hexabenzoate (Vincent u. Delachanal, a. a. O.; Panormoff, Centr. 91 b., 854). Dass endlich eine der fünf Hydroxylgruppen, und zwar in der Formel $CH_2OH.(CHOH)_4.COH$ die primäre $CH_2OH$, den übrigen gegenüber eine besondere Stellung einnehme, hat man u. A. aus der Leichtigkeit, mit der im Traubenzucker ein Atom Wasserstoff durch Kalium oder Natrium ersetzbar ist, gefolgert, bezw. mit ihr in Uebereinstimmung gefunden.

Betreff der Frage, ob das Molecül des Traubenzuckers die Aldehydgruppe $C\!\!<\!\!{}^{O}_{H}$ enthält, gehen jedoch die Ansichten noch auseinander. Das Vorhandensein dieser Gruppe würde es unbedingt am leichtesten verständlich machen, dass und weshalb die Glykose sich in vielen Fällen als Aldehyd verhält, z. B. redu-

cirend wirkt, sich mit Blausäure, Ammoniak, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, u. s. f., verbindet, bei der Reduction den zugehörigen Alkohol (d-Sorbit), bei der Oxydation die zugehörigen Säuren (d-Glykonsäure, d-Zuckersäure) ergiebt, u. s. f. Dagegen verbindet sie sich nicht in glatter Weise mit saurem schwefligsaurem Natrium, geht nicht, wie andere ächte Aldehyde, eine Verbindung mit Brenztraubensäure und Naphtylamin ein (Doebner, B. 27, 354), condensirt sich nicht (nach Art anderer Aldehyde) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu einer Säure $CH_2O.(C_2H_3O).[CHO.(C_2H_3O)]_4.CH = CH.COOH$ (Istrati und Edeleanu, Chz. 16, R. 102), sondern liefert hierbei nur eine Tetracetylverbindung, und ist auch nicht flüchtiger als ihr Alkohol, der d-Sorbit, der sich beim vorsichtigen Schmelzen theilweise unzersetzt sublimiren lässt; endlich giebt die Glykose die, für Aldehyde charakteristische Reaction von Schiff (A. 140, 131), — Rothviolett-Färbung einer kalten, durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung —, nach einigen Autoren gar nicht (Tiemann, B. 14, 791; Schmidt, B. 14, 1848), nach anderen nur beim Erwärmen mit etwas Natron (Zincke, A. 216, 286), oder unter besonderen Vorsichtsmassregeln, und nur bei Abwesenheit jedes Ueberschusses an schwefliger Säure (Villiers und Fayolle, C. r. 119, 75). Obwohl nun das Verhalten anderer Oxyaldehyde in dieser Richtung so gut wie unbekannt ist (Fischer, B. 20, 821), und die Vermuthung dafür spricht, dass mit negativen Bestandtheilen beladene Aldehyde überhaupt weniger reactionsfähig sein dürften (Rayman, Centr. 88, 1028; B. 21, 2841), so haben doch mehrere Forscher, u. A. V. Meyer (B. 13, 2343), Zincke (B. 13, 641), und Tollens (B. 16, 924), wesentlich mit Rücksicht auf das Ausbleiben obiger Reaction, der Glykose die Aldehydnatur abgesprochen. Meyer war zunächst geneigt, den Traubenzucker als Ketonalkohol, $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$, zu betrachten, und nach Zincke besitzen in der That Körper, welche die Gruppe $—CO.CH_2OH$ enthalten, viele Eigenschaften der Aldehyde; der Acetylcarbinol (Acetol), $CH_3.CO.CH_2OH$, und der Benzoylcarbinol, $C_6H_5.CO.CH_2OH$, reduciren Kupfer- und Silberlösungen schon in der Kälte, sie geben bei der Oxydation die Säuren $CH_3.CHOH.CH_2OH$ (Milchsäure) und $C_6H_5.CHOH.CH_2OH$ (Mandelsäure), sie verbinden sich mit Blausäure und mit Hydroxylamin (Müller, B. 16, 1624; Plöchl und Blümlein, B. 16, 1290) u. s. w. Wie jedoch Fischer zeigte (B. 23, 2116), sind diese Analogien keineswegs beweisend, da ja z. B. Glykonsäure aus Glykose durch

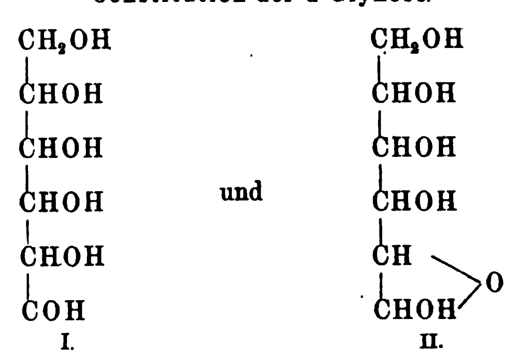
Oxydation in saurer, Milchsäure aus Acetol aber in alkalischer Lösung, vermuthlich unter primärer Bildung von Methylglyoxal, entsteht; ferner ist die Anwesenheit einer Ketongruppe —CO—, mit Rücksicht auf die Reduction der Glykosecarbonsäure zu normaler Heptylsäure, überhaupt unmöglich, da sie die schliessliche Entstehung einer Fettsäure mit verzweigter Kohlenstoffkette zur Folge haben müsste.

Auch TOLLENS (a. a. O.) gelangte zur Ansicht, dass der Traubenzucker kein Aldehyd sei, er erklärte jedoch seine Constitution nicht unter Annahme einer Ketongruppe, sondern einer äthylenoxydartigen Bindung, wie eine solche schon 1870 COLLEY, 1879 FRANCHIMONT, und 1882 LIPPMANN, jedoch ohne genügende allgemeine Begründung, vorausgesetzt hatten. Als zweckentsprechende Formeln schlug TOLLENS z. B. vor:

$$\begin{array}{lcl} CH_2 \text{ (—O—)} & & CH_2OH \\ | & & | \\ CHOH & & CHOH \\ | & & | \\ CHOH & & CH \text{ (—O—)} \\ | & \text{oder} & | \\ CHOH & & CHOH \\ | & & | \\ CHOH & & CHOH \\ | & & | \\ CHOH \text{ (—O—)} & & CHOH \text{ (—O—)} \\ \text{I.} & & \text{II.} \end{array}$$

Diesen gemäss wäre demnach die Glykose kein fertig gebildeter Aldehyd, könnte jedoch leicht, unter Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser, in einen solchen übergehen; die Erscheinungen bei der Reduction und Oxydation erklären sich ebensogut wie nach der Aldehydformel, und das Nämliche gilt für die Anlagerung von Blausäure. Weniger geeignet erscheint aber die Formel für die Deutung anderer Reactionen, z. B. der mit Phenylhydrazin.

Wesentlich im Hinblick auf letztere stellte SKRAUP (M. 10, 401) die Vermuthung auf, der Traubenzucker komme in zwei tautomeren Modificationen vor, von denen nur die eine ein Aldehyd sei, die andere aber ein Anhydrid des, schon nach FITTIG (Z. 21, 270) und von RAYMAN (B. 21, 1842) erwähnten siebenatomigen Alkoholes $CH_2OH.(CHOH)_4.CH<^{OH}_{OH}$, nämlich:




Die Modification II, deren Formel, wie man sieht, der von TOLLENS vorgeschlagenen analog ist, vermag durch vorübergehende Aufnahme und Wiederabspaltung eines Molecüles Wasser leicht in die Modification I überzugehen, und auch umgekehrt; den als Mittelglied auftretenden Körper $CH_2OH.(CHOH)_4.CH<^{OH}_{OH}$ hält SKRAUP für identisch mit dem sog. Traubenzuckerhydrate, das in Wirklichkeit kein ächtes, Krystallwasser enthaltendes Hydrat sei, da das Anhydrid auch aus wässeriger Lösung wieder als solches auskrystallisire. Für das Stattfinden der angeführten Umlagerungen zwischen den beiden Modificationen I und II sprechen verschiedene Umstände: 1. Es lassen sich zwei isomere Phenylhydrazone und zwei isomere Pentacetate darstellen; 2. die Pentacetate und das Pentabenzoat reagiren, wie auch ERWIG und KOENIGS (B. 22, 2212), sowie FISCHER (N. Z. 31, 18) zeigten. nicht als Aldehyde; Reductionsvermögen besitzen sie zwar, doch ist dieses durch die leichte Abspaltbarkeit der Acetyl- und Benzoyl-Gruppen bedingt (FISCHER, B. 26, 2404); 3. die Formel II erklärt die Reduction des Glykonsäurelaktones zu Traubenzucker in sehr anschaulicher Weise, und kann vielleicht auch zur Deutung der Birotation herangezogen werden; 4. sie macht es ferner verständlich, warum die Acetate, Benzoate, und zahlreiche Glykoside nicht, ebenso wie der Traubenzucker selbst, in essigsaurer Lösung Verbindungen mit Aldehyden, Ketonen, u. s. f. eingehen (SCHIFF, A. 244, 49); 5. das Natriumglykosat und die analogen Glykosate, sowie viele Glykoside, z. B. Salicin, Arbutin. Ruberythrin, Rubiadinglykosid; u. a., reagiren nicht mit Phenylhydrazin, es ist daher unwahrscheinlich, dass sie, wie Formel I dies verlangt, am zweiten Kohlenstoffatome (von der Aldehydgruppe aus gerechnet), eine Hydroxylgruppe enthalten, wie eine solche

z. B. noch im Glykose-Phenylhydrazon vorhanden ist (SCHUNCK und MARCHLEWSKI, N. 69, 71; B. 26, 2928). Gegen die von SKRAUP vorausgesetzte Tautomerie lässt sich nach FRANCHIMONT (Centr. 94, 375) hauptsächlich geltend machen, dass nicht, wie sie erwarten lässt, eines der Pentacetate (das von I derivirende) noch ein Aldehyd ist, sondern dass diese Function keinem von beiden zukommt; wollte man aber eines der Pentacetate, statt von der Glykose selbst, von einem Anhydride derselben ableiten, so wären noch zehn Isomere möglich, und das stimmt mit der Erfahrung nicht überein, da so zahlreiche Formen nicht bekannt sind, und selbst die Natur des dritten Pentacetates, das TANRET in neuester Zeit beobachtet zu haben angiebt (s. unten, in den „Nachträgen und Ergänzungen"), vorerst noch völlig unaufgeklärt ist. FRANCHIMONT glaubt daher nicht an Tautomerie, sondern an Stereoisomerie der Pentacetate und analoger Derivate, welche dadurch ermöglicht scheint, dass nach Formel II das Molecül der Glykose nicht vier, sondern fünf asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, so dass auch am ersten (untersten) Kohlenstoffatome stereoisomere Lagerungen stattfinden können; dass z. B. das höher schmelzende Pentacetat, trocken oder in Lösung mit Chlorzink erwärmt, in das niedriger schmelzende übergeht, und dass beide Formen identische Derivate, z. B. das nämliche, auch direct aus Traubenzucker darstellbare Glykosamin liefern, ist nach FRANCHIMONT entschieden ein Beweis für Structurgleichheit, und für nur stereoisomere Verschiedenheit. Diese Auffassung hat gleichzeitig mit FRANCHIMONT, soweit sie die Abkömmlinge des Traubenzuckers (namentlich die Glykosid-artigen) betrifft, auch FISCHER ausgesprochen (B. 26, 2400); die Formel

$$CH_2OH.(CHOH)_3.\underset{\diagdown O \diagup}{CH.CHO}.R,$$

die MARCHLEWSKI hauptsächlich deshalb befürwortete, weil die Glykoside nicht mehr, wie z. B. noch das Phenylhydrazon, mit Phenylhydrazin reagiren, ist nach FISCHER (N. Z. 34, 181) nicht zutreffend, auch ist die von MARCHLEWSKI vorausgesetzte Analogie gar nicht vorhanden, denn die Verwandlung des Hydrazones in das Osazon ist ein Oxydationsvorgang, dem die $\alpha$-Carbinolgruppe zwar in Verbindung mit der Aldehyd- oder Hydrazon-Gruppe unterliegt, nicht aber z. B. in Verbindung mit der $CH_2OH$- oder $COOH$-Gruppe. FISCHER giebt daher z. B. dem Methylglykoside eine, der Formel II von TOLLENS entsprechende Constitution

$$\mathrm{CH_2OH.CHOH.\overbrace{CH.(CHOH).(CHOH).(CHO.CH_3)}^{O}};$$

für den freien Traubenzucker zieht er jedoch die BAEYER-FITTIG'sche Aldehydformel vor, denn die TOLLENS-SKRAUP'sche liesse, zufolge der Asymmetrie des fünften Kohlenstoffatomes, auch für die Glykose selbst, zwei stereoisomere Formen erwarten, während solche bisher stets nur an Glykose-Derivaten beobachtet worden sind. Hiergegen könnte man allenfalls einwenden, dass die Erscheinung der Birotation auf eine solche zweite Form hinweise, und dass in zahlreichen Fällen von zwei stereoisomeren Lagen nur eine, die sog. bevorzugte, dauernd beständig sei. Vollständig bestimmte Schlüsse im einen oder anderen Sinne sind jedenfalls auf Grund der bisher vorliegenden Thatsachen nicht zulässig, um so mehr als sich viele Beobachtungen auf verschiedene Weise auslegen lassen: dass z. B. die Pentacetate nicht als Aldehyde reagiren, kann man nach V. MEYER auch auf die, durch die Nachbarschaft der Oxacetylgruppen geschmälerte Umsetzungsfähigkeit der Aldehydgruppe zurückführen, und umgekehrt ist wieder die Thatsache, dass das Anilid und Toluid der Glykose Blausäure anzulagern vermögen, kein unbedingter Beweis gegen die TOLLENS-SKRAUP'sche Formel, sondern lässt sich nach MARCHLEWSKI (J. pr. II, 50, 95) auch gemäss der Gleichung

$$\mathrm{CH_2OH.CHOH.\overbrace{CH.(CHOH)_2.CH}^{O}.N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_6H_5}} + \mathrm{HCN}$$

$$= \mathrm{CH_2OH.CHOH.CHOH.(CHOH)_2.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{NH.C_6H_5}}$$

erklären. Immerhin wird man aber, nach FISCHER, die Aldehydformel des Traubenzuckers als die weitaus wahrscheinlichere betrachten dürfen, wenn man bedenkt, dass er die nach VILLIERS und FAYOLLE bereitete fuchsinschweflige Säure röthet, Mercaptale und Acetale liefert, und ein analoges Zwischenproduct vermuthlich auch bei der Ueberführung in die Pentacetate bildet; dass das Natriumglykosat nicht mit Phenylhydrazin reagirt, ist kein Gegenbeweis, denn erstens ist die Structur der Metallderivate oft verschieden von jener der Ausgangskörper [sie könnte im vorliegenden Falle z. B. $\mathrm{CH_2OH.(CHOH)_3.C(OH){=}CHO.Na}$ sein], und zweitens ist vielleicht die Metallanlagerung der Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Aldehydgruppe in ähnlicher Weise

hinderlich, wie in zahlreichen Fällen schon die blosse alkalische Reaction der Lösung.

Ueber einige Punkte des chemischen Verhaltens der Glykose giebt jedoch keine der bisher vorgeschlagenen Formeln völlig befriedigenden Aufschluss, — insoweit man solchen überhaupt von einer Structurformel erwarten kann. Es ist z. B. nicht recht einzusehen, worauf beim Traubenzucker (und auch bei vielen anderen Zuckerarten) die mit Vorliebe erfolgende Abspaltung von Lävulinsäure $C_5H_8O_3$, also einer Säure mit nur fünf Kohlenstoffatomen, beruht, warum die, der d-Glykose so nahestehende Glykuronsäure, $COOH.(CHOH)_4.COH$, die Farbenreactionen der Pentosen zeigt, und gleich diesen reichliche Mengen Furfurol liefert (Löw, L. V. 41, 131; N. Z. 29, 174), und weshalb Furfurol aus Traubenzucker (und analogen Zuckerarten) nur bei ganz vereinzelten Reactionen, z. B. bei der Oxydation mit Kaliumbichromat in kalter verdünnter schwefelsaurer Lösung, in erheblicher Masse (4 bis 11 Proc.) zu erhalten ist (Cross und Bevan, B. 26, 2522); der Uebergang z. B. der d-Zuckersäure in Furfuranderivate lässt sich nach V. Meyer durch das Schema

$$\begin{array}{l}
HOH.C\text{—}CHOH \qquad\qquad\qquad\qquad HC\text{——}CH \\
\quad\;\; | \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\;\; \| \\
HOH.C \;\; CHOH - 3H_2O = HOOC.C \quad\;\; C.COOH \\
\quad\;\; | \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; \diagdown O \diagup \\
\;\; HOOC \;\; COOH
\end{array}$$

versinnlichen, und in der Isozuckersäure, dem inneren Anhydride der Norisozuckersäure $C_6H_{10}O_8$, scheint vielleicht sogar ein Mittelglied eines solchen Ueberganges gegeben zu sein, — ohne dass jedoch die erwähnten Punkte hierdurch genügend aufgeklärt erschienen. Schwer verständlich ist ferner, nach den bisherigen Formeln, der Mechanismus, der zur Bildung grösserer Mengen Saccharin aus Traubenzucker führt, obwohl hier jedenfalls tiefergreifende Condensationsvorgänge (nach Kiliani unter Mitwirkung primär abgespaltener Milchsäure) stattfinden, welche die Entstehung einer verzweigten Kohlenstoffkette weniger ungewöhnlich erscheinen lassen. Unerklärt bleibt des Weiteren (falls die betreffenden Formeln richtig sind) die grosse Verbindungsfähigkeit der d-Glykose mit gewissen Basen, und die grosse Stabilität einiger dieser Verbindungen, die zumeist als Additionsproducte betrachtet werden, nach V. Meyer, sowie nach Herzfeld (Z. 44, 293), theilweise aber auch als lose, Alkoholat-ähnliche Verbindungen, z. B.

$$CH_2OH.(CHOH)_2.CH\overset{Ca}{\frown}O.CHO.COH,$$

aufgefasst werden können. Endlich zeigen sich auch in der Bildungsweise der Verbindungen, welche die Glykose mit Säuren eingeht, auffällige, schon von BERTHELOT bemerkte Verschiedenheiten: während sich z. B. das Diacetat $C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$ und das Triacetat $C_6H_9(C_2H_3O)_3O_6$ direct vom Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ ableiten, sind das Dibutyrat $C_6H_8(C_4H_7O)_2O_5$, das Distearat $C_6H_8(C_{18}H_{35}O_2)_2O_5$, das Dibenzoat $C_6H_8(C_7H_5O)_2O_5$, u. s. w. Derivate eines Glykosanes, während die Acetochlorglykose $C_6H_7(C_2H_3O)_4ClO_5$, und die Acetonitrose $C_6H_7(C_2H_3O)_4(NO_3)O_5$, von einem dem Mannitane analogen Anhydride des Sorbits, $C_6H_{12}O_5$, abzustammen scheinen; in gleicher Art leitet sich z. B. die Tetrasulfosäure $C_6H_8(HSO_3)_4O_6$ von der Glykose, die Tetraweinsäure $C_6H_6(C_4H_5O_5)_4O_6$ aber von einem Glykosane ab. Welches der isomeren Glykosane, die durch Wasserabspaltung zwischen den verschiedenen Gruppen des Traubenzuckers entstehen können, hierbei in Frage kommt, lässt sich nicht entscheiden; sollte das α-Glykosan die ihm von VAN'T HOFF zugeschriebene Constitution

$$\overset{O}{\overbrace{CH.CH_2}}.(CHOH)_3.COH,$$

und das β-Glykosan eine analoge, nur in Bezug auf die Stelle der Anhydridbildung verschiedene Formel besitzen, so müssten sie, soweit es sich um Bildung von Tetra-Derivaten handelt, selbstverständlich ausser Betracht bleiben.

Der d-Galaktose schrieb FITTIG (a. a. O.) die Formel I, MAQUENNE die Formel II zu:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ C\begin{cases} OH \\ CH_2OH \end{cases} \\ | \\ COH \\ \text{I.} \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ C\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COH \\ \text{II.} \end{array}$$

KILIANI (B. 21, 1422) und LÖW (B. 21, 270) zeigten jedoch, dass die Constitution der d-Galaktose die nämliche wie die der

d-Glykose sei, dass demnach die Verschiedenheit dieser beiden Zuckerarten auf Stereoisomerie beruhen müsse. In der That giebt die d-Galaktose bei der Reduction mit Natriumamalgam Dulcit, der entgegen BOUCHARDAT (A. ch. IV, 27, 145) optischinactiv ist (CROSSLEY, B. 25, 2564; LIPPMANN, B. 25, 3216), ein Hexacetat bildet, und mit Jodwasserstoff reducirt in normales Hexyljodür übergeht; die Reduction der Galaktosecarbonsäuren führt zur normalen Heptylsäure, die der Galaktonsäure zur normalen Capronsäure; Galaktose wird ferner zunächst zu Galaktonsäure und weiterhin zu Schleimsäure oxydirt, liefert ein Pentacetat, das nicht mehr als Aldehyd reagirt (ERWIG und KÖNIGS, B. 22, 2207), u. s. w. In allen diesen wesentlichen Punkten verhält sich demnach die d-Galaktose dem Traubenzucker völlig analog, so dass man sie nothwendigerweise ebenfalls als Aldose betrachten, und ihr dieselbe Constitutionsformel $CH_2OH.(CHOH)_4.COH$ wie diesem zuschreiben muss; für die Mannosen, Gulosen, Idosen, Talosen, und soweit diese bekannt ist auch für die Chitose, führt eine Betrachtung ihrer Entstehung und ihrer Reactionen zu ganz der nämlichen Schlussfolgerung, so dass die Verschiedenheit auch dieser Zuckerarten nur durch Stereoisomerie bedingt sein kann (betreff der Chitose s. jedoch noch weiter unten).

Der **d-Fruktose** ertheilten HLASIWETZ und HABERMANN (B. 3. 486) die Formel I, BRUNNER (B. 3, 974), der sie für den Aldehyd der Desoxalsäure erklärte, die Formel II, FITTIG (Z. 21, 270) die Formel III, ZINCKE (A. 216, 286) die Formel IV:

| | | | |
|---|---|---|---|
| CHOH | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ |
| CHOH | CHOH | CHOH | CHOH |
| CHOH | $C\!<^{OH}_{COH}$ | $C\!<^{OH}_{CH_2OH}$ | CO |
| CHOH | CHOH | CHOH | CHOH |
| CHOH | $CH_2OH$ | COH | CHOH |
| CHOH | II. | III. | $CH_2OH$ |
| I. | | | IV. |

Nach KILIANI (B. 14, 2530; 18, 3066) ist die d-Fruktose zwar zweifellos eine Ketose mit gerader Kohlenstoffkette, da die Reduction mit Natriumamalgam Mannit und Sorbit liefert, sie kann jedoch nicht die Formel ZINCKE's haben, sondern muss die Constitution $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$ besitzen, da sie

sich mit Blausäure zu einer Carbonsäure umsetzt, deren Reduction Methyl-Butyl-Essigsäure $CH_3.(CH_2)_3.CH<^{CH_3}_{COOH}$, also eine Säure mit einer am zweiten Kohlenstoffatome verzweigten Kette ergiebt; hiermit stimmt auch die Oxydation zu Glykolsäure und inactiver Weinsäure, die Entstehung von Glykolsäure bei der Behandlung mit Chlor oder Brom, und das Auftreten von Trioxybuttersäure unter den Oxydationsproducten überein. Für die Ketosenformel KILIANI's sprachen sich auch FISCHER (B. 20, 821), HABERMANN und HÖNIG (M. 5, 208), sowie VILLIERS und FAYOLLE (C. r. 119, 75) aus, Letztere hauptsächlich deshalb, weil die d-Fruktose, gleich anderen ächten Ketosen, und entgegen der Glykose und Galaktose, eine ohne jeden Ueberschuss schwefliger Säure allmählich entfärbte, und unter Luftabschluss aufbewahrte Fuchsinlösung nicht wieder röthet. Nach TOLLENS (B. 16, 924) ist, wie die Aldehydformel beim Traubenzucker, so auch die Ketonformel bei der Fruktose fragwürdig, und vielleicht eine Constitutionsformel mit Aethylenoxyd-artiger Bindung,

```
      CH2OH
      |
      CH
     /|
    / CHOH
   O  |
    \ CHOH
     \|
      COH
      |
      CH2OH,
```

auch hier vorzuziehen; WOHL (B. 23, 2084) hält eine solche Formel gleichfalls für geeigneter.

Der Sorbinose ertheilte FITTIG die Constitution

```
CH2OH
|
CHOH
|  OH
C<
|  COH
CHOH
|
CH2OH,
```

welcher aber die Reduction der Sorbinose zu Sorbit widerspricht, der eine gerade Kohlenstoffkette enthält (VINCENT und DELACHANAL

C. r. 109, 676; HITZEMANN und TOLLENS, B. 22, 1048). TOLLENS (a. a. O.) stellte für Sorbinose die Formel:

$$O\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ C.OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}\right.$$

auf. Nach FISCHER, sowie nach VILLIERS und FAYOLLE ist sie jedoch, aus den, schon bei der Fruktose angegebenen Gründen, ebenfalls eine Ketose, vermuthlich $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$, und mit den Fruktosen stereoisomer; nicht ausgeschlossen bleibt aber nach FISCHER (B. 27, 3220) auch die Structur $CH_2OH.CHOH.CO.(CHOH)_2.CH_2OH$.

Die Constitutionsformeln der Heptosen, Oktosen, u. s. f., lassen sich mit Leichtigkeit auf Grund ihrer Gewinnung und ihrer Reactionen ableiten; das Nämliche gilt für die Pentosen, deren Alkohole, die Pentite, bei der Reduction mit Jodwasserstoff sämmtlich normales Amyljodid $C_5H_{11}J$ ergeben. Ketopentosen sind bisher in reinem Zustande nicht bekannt; die Methylpentosen, z. B. Rhamnose, sind als $CH_3.(CHOH)_4.COH$ zu betrachten, denn sie liefern bei der Oxydation mit Silberoxyd, bezw. mit Salpetersäure, Essigsäure, bezw. Trioxyglutarsäure, bei der Destillation mit Salzsäure Methylfurfurol, und bei der Behandlung mit Cyanwasserstoff Carbonsäuren, die sich zu normaler Oenanthsäure reduciren lassen.

Was die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ betrifft, so herrscht betreffs der Constitutionsformeln derselben zumeist noch Ungewissheit, denn zu den Zweifeln über die Constitution ihrer Componenten, gesellen sich noch jene über die Art der Anhydridbildung; dass eine solche bei so vielwerthigen Alkoholen in der verschiedensten Weise stattfinden kann, ist offenbar: so z. B. müssen Milchzucker, Maltose und analoge Zucker, die reducirend wirken, Osazone liefern, u. s. f., jedenfalls ihre Componenten in anderer Art gebunden enthalten, als Saccharose und Trehalose, denen die genannten Eigenschaften nicht zukommen; ebenso kann z. B. die Verschiedenheit der Maltose, Isomaltose, Trehalose, und Turanose, die bei der Hydrolyse sämmtlich je zwei Molecüle d-Glykose liefern, nur auf Differenzen in der Bindungsweise dieser beiden Traubenzucker-Molecüle beruhen, die denn auch in dem mehr

oder minder grossen Widerstande, den diese Zuckerarten der Hydrolyse entgegensetzen, deutlich zu Tage treten.

Dem Rohrzucker ertheilte FITTIG die Formel I, ZINCKE (A. 216, 286) die Formel II oder III:

```
        I.                                   II.
   CH2OH          CH2OH             CH2OH         CH2OH
   |              |                 |             |
  (CHOH)3         CHOH             (CHOH)3       (CHOH)2
   |              |   OH            |             |
   CH             C <               CO            CO
  / |             |   CH2OH         |             |   H
 O  |             CH                CH2           C <
  \ |            / |                |                 CH2OH
   CH           O  |                 \           /
   |             \ |                  ----O-----
   |              CH
    \            /
     ----O------

                 III.
        CH2OH          CH2OH
        |              |
       (CHOH)2        (CHOH)2
        |              |
        CO             CO
        |              |
        CH2            CHOH
        |              |
        |              CH2
         \            /
          ----O------
```

Die Indifferenz des Rohrzuckers gegen FEHLING'sche Lösung und Alkalien, gegen Silberlösung, u. s. f., lässt sich nach TOLLENS (B. 16, 924) am besten durch den Mangel solcher Kohlenstoffatome erklären, die gleichzeitig mit Sauerstoff und mit einer Hydroxylgruppe in Verbindung stehen; demgemäss stellte TOLLENS die Formel IV auf, welche von FISCHER (B. 26, 2405) sowie von SCHEIBLER u. MITTELMEIER (B. 26, 2930) zu V, von WOHL (B. 23, 2084) zu VI modificirt wurde:

```
          IV.                                  V.
   CH2                CH2OH           CH2OH          CH2OH
  / |                 |               |              |
 O (CHOH)4            CH              CHOH           CH
  \ |                / |              |             / |
   CH               O (CHOH)2         CH           O (CHOH)3
   |                 \ |             / |            \ |
   |                   C            O (CHOH)3        C
   |                 / |             \ |           / |
   |                /  CH2OH          CH          /  CH2OH
   |_______________O                  |__________O
```

```
        CH₂OH    VI.  CH₂OH
        |              |
        CHOH           CH
        |             /|
        CH          O  (CHOH)₂
       /|             \|
     O  (CHOH)₂        C—OH
       \|              |
        CH             CHOH
          \           /
             ‾‾O‾‾
```

Die letztere Formel entspricht jedoch, wie man sieht, der TOLLENS'schen Anforderung nicht mehr, auch würde sie dem Rohrzucker neun Hydroxylgruppen zuertheilen, während höhere als achtfache substituirte Derivate nicht bekannt sind; sie gewährt jedoch nach WOHL den Vortheil, in anschaulicher Weise die Inversion der Saccharose durch Säuren zu erklären, denen gerade die in der Form —O.C.OH gebundene Hydroxylgruppe einen besonders geeigneten Angriffspunkt bietet. Noch andere Formeln haben, mit Rücksicht auf die Beständigkeit des Rohrzuckers gegen Alkalien, und auf die mangelnde Verbindungsfähigkeit mit Borsäure und Boraten, URECH (B. 18, 3050) sowie LAMBERT (C. r. 108, 1016) vorgeschlagen, ohne jedoch bestimmte Bilder derselben zu geben. — Die Constitution der Saccharate ist noch unaufgeklärt; einige Forscher halten sie für blosse Additionsproducte, andere, z. B. V. MEYER, sowie HERZFELD (Z. 44, 293) zum Theile für lose, Alkoholat-ähnliche Verbindungen. Der ersteren Anschauung widerspricht die grosse Beständigkeit, sowie die hohe Bildungswärme vieler Saccharate, die zweite hat den Nachtheil, nicht Bildung und Verhalten aller Saccharate in gleich genügender Weise zu erklären; dennoch dürfte sie den Vorzug verdienen, falls, wie man wohl voraussetzen darf, ein näheres Studium der bisher nur recht mangelhaft untersuchten Saccharate, die noch vorhandenen Schwierigkeiten und Widersprüche beheben wird. Viele Saccharate, die als Additionsproducte aufgefasst werden, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO$, $C_{12}H_{22}O_{11}.BaO$, $C_{12}H_{22}O_{11}.2PbO$, u. s. f., lassen sich vielleicht $C_{12}H_{21}(Ca.OH)O_{11}$, $C_{12}H_{21}(Ba.OH)O_{11}$, $C_{12}H_{20}(Pb.OH)_2O_{11}$, u. s. f., formuliren; hiernach wäre auch ihre, von PÉLIGOT und von STROMEYER (Z. 37, 959) behauptete, von anderen Forschern aber bestrittene Fähigkeit zu doppelten Umsetzungen erklärlich.

Die **Trehalose**, die nicht reducirend wirkt, kein Osazon bildet, ein Octacetat liefert, und nur sehr schwierig invertirt wird (WINTERSTEIN, H. 19, 70; MAQUENNE, C. r. 112, 947), muss dem Rohrzucker analog constituirt sein, stellt also einen achtwerthigen Alkohol dar, dem keine Aldehydfunction mehr zukommt.

Dagegen müssen der **Milchzucker**, die **Melibiose**, sowie alle übrigen Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$, die Reductionsvermögen besitzen, mit Phenylhydrazin reagiren, Blausäure anlagern, u. s. f., noch eine Aldehydgruppe enthalten, durch deren Vorhandensein jene Eigenschaften bedingt und erklärt werden (TOLLENS, B. 16, 924; FISCHER, B. 20, 821). Die von FITTIG vorgeschlagene Formel I zeigt sich daher jedenfalls als unzutreffend, und ist nach FISCHER (B. 21, 2631 und 22, 87; B. 26, 2405) durch die Formel II oder III, nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 22, 3118) durch die (mit III identische) Formel IV zu ersetzen.

```
   CH2OH         CH2OH                 CH2OH      COH
   |             |  OH                 |          |
   (CHOH)3       C<                    (CHOH)4   (CHOH)3
   |             |  CH2OH              |          |
  /CH            CHOH                  |   /O-----CH
 O  |            |                     CH<        |
  \CH           /CH                        \O-----CH2
   |          O  |                             II.
   |            \CH
    \          /
         O
         I.

   CH2OH     COH                  CH2OH     COH
   |         |                    |         |
   CHOH     (CHOH)4               CHOH     (CHOH)3
   |         |                    |         |
   CH        CH2                  CH        CHOH
  /|         |                   /|         |
 O (CHOH)2   |                  O (CHOH)2   CH3
  \|         |                   \|         |
   CH        |                    CH        |
     \      /                       \      /
        O                              O
       III.                           IV.
```

Da das Oson des Milchzuckers bei der Hydrolyse Galaktose und Glykoson, die Laktobionsäure Galaktose und Glykonsäure liefert, so gehört der Aldehydrest des Milchzuckers offenbar der Traubenzuckergruppe an. — Das Milchzuckerhydrat ist nach

SKRAUP (M. 10, 410) ein dem (hypothetischen) Aethylidenglykol, $CH_3.CH(OH)_2$, analoger Körper, und enthält kein eigentliches Krystallwasser; das, von HERZFELD (Ö. 11, 630) entdeckte eigenthümliche Verhalten des Milchzuckers gegenüber FEHLING'scher Lösung, wird durch obige Formeln nicht erklärt.

Der Melibiose schrieb FITTIG folgende Constitution zu:

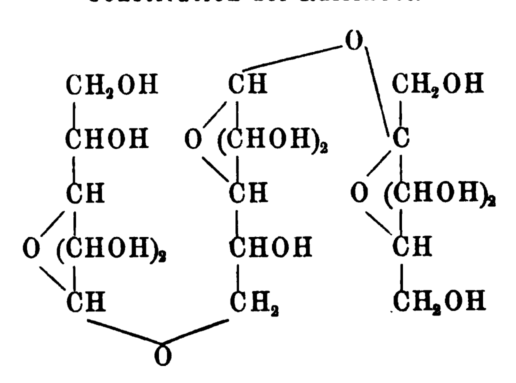
$$\begin{array}{lcl} CH_2OH & & CH_2OH \\ | & & | \\ (CHOH)_3 & & (CHOH)_3 \\ | & & | \\ \;\;CH & & \;\;C-CH_2OH \\ O\langle\;| & & O\langle\;| \\ \;\;CH & & \;\;CH \\ & \searrow O \swarrow & \end{array}$$

In Wirklichkeit muss ihr jedoch eine Formel zukommen, die den oben angegebenen II oder III analog ist, jedoch die Aldehydgruppe der Galaktose an eine andere alkoholische Gruppe des Traubenzuckers gebunden enthält; die in der Melibiose noch vorhandene Aldehydgruppe gehört, ebenso wie beim Milchzucker, dem Traubenzuckerreste an (SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 22, 3118).

Die **Maltose** enthält ebenfalls noch eine Aldehydgruppe (TOLLENS, B. 16, 924; FISCHER, B. 20, 821 und 21, 2631), und dürfte, wenn man sich in den für den Milchzucker aufgestellten Formeln den Galaktoserest durch einen Glykoserest ersetzt denkt, ebenso constituirt sein, wie diese Zuckerart (FISCHER und MEYER, B. 22, 1941; FISCHER, N. Z. 31, 68; SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 26, 2930); das beim Milchzucker über das Hydrat, und über das Verhalten gegenüber FEHLING'scher Lösung Gesagte, gilt in gleicher Weise auch für die Maltose (SKRAUP, M. 10, 410; HERZFELD, Ö. 11, 630).

Der **Isomaltose**, die wie die Maltose noch als Aldehyd reagirt, scheint dieselbe Formel wie dieser, jedoch mit Bindungen zwischen anderen alkoholischen Gruppen, zuzukommen (SCHEIBLER und MITTELMEIER, B. 24, 301; FISCHER, N. Z. 31, 68).

Von den Zuckerarten $C_{18}H_{32}O_{16}$ ist nur die **Raffinose** genügend untersucht, um ihr eine Constitutionsformel zuertheilen zu können; SCHEIBLER und MITTELMEIER (B. 22, 1678 und 3118; 26, 2930) geben als solche an:



Der in der Mitte stehende Traubenzuckerrest wäre demnach zur Linken mit dem Galaktoserest so wie im Milchzucker, zur Rechten mit dem Fruktoserest so wie im Rohrzucker verbunden, woraus sich das ganze chemische Verhalten der Raffinose, und namentlich die partielle Inversion zu Melibiose und d-Fruktose, genügend erklärt.

Versuche, die Constitution der Zuckerarten auf synthetischem Wege zu erforschen und aufzuklären, sind schon in älterer Zeit wiederholt gemacht worden, ohne jedoch zum gewünschten Ziele zu führen. DÖBEREINER, sowie THÉNARD glaubten, aus einem stark comprimirten Gemenge von Kohlensäure und Methan unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladung, gemäss der Gleichung $3\,CO_2 + 3\,CH_4 = C_6H_{12}O_6$, Traubenzucker dargestellt zu haben, befanden sich jedoch hierin, nach BERTHELOT, in völligem Irrthume, wie schon daraus hervorgehe, dass die Verbrennungswärme des Gasgemenges $3\,CO_2 + 3\,CH_4$ kleiner sei als jene eines Molecüles Traubenzucker; Angaben von MAUMENÉ (J. fabr. 35, 4) über die Gewinnung von Glykose aus einem Gemenge gleicher Gewichtstheile Kohlensäure und Methan mit Wasserdampf, müssen als fragwürdig, ähnliche Behauptungen von PELLEGRINI (Bl. Ass. 11, 552) sogar als schwindelhaft bezeichnet werden. Aus Oxalsäureäther wollte LÖWIG (J. pr. I, 83, 129) durch allmähliche Reduction einen zuckerartigen, gährungsfähigen Syrup erhalten haben, den jedoch BRUNNER (B. 3, 974) nicht wieder zu gewinnen vermochte, so dass die Tragweite dieser Beobachtung bisher unaufgeklärt geblieben ist. DEMOLE (B. 9, 46) hoffte, zur Glykose durch Polymerisation eines hydroxylirten Aethylenoxydes $O\langle\begin{matrix}CHOH\\ |\\ CH_2\end{matrix}$ zu gelangen, das allerdings noch nicht

bekannt ist, vielleicht aber aus dem gechlorten Aethylenoxyde $C_2H_3ClO$ von SABANEJEFF (A. 216, 256) darzustellen wäre. Auf einige Substanzen, die in naher Beziehung zu den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ stehen könnten, wies LIPPMANN hin (Z. 37, 388); zu diesen gehören das Hexachlorhexan, Hexabromhexan und Octobromhexan (MERZ und WEITH, B. 11, 2248; LE BEL, C. r. 111, 112), die Diallyle und Diallylene (WAGNER, B. 21, 3343; GRINER, Chz. 13, 1677), sowie der Aldol des Akroleïns, $CH_2$=CH.CHOH .CH=CH.COH (LOBRY DE BRUYN, Centr. 85, 961); endlich würde vielleicht das Silbersalz der Tetrabromadipinsäure beim Kochen mit Wasser ebenso Zuckersäure oder eine Isomere liefern, wie jenes der Dibrombernsteinsäure Weinsäure. Auf die Möglichkeit der Entstehung von Glykose durch Aldol-artige Condensation von Glycerinaldehyd, $CH_2OH.CHOH.COH$, oder Glykolsäurealdehyd $CH_2OH.COH$ (den man selbst wieder auf gleiche Weise aus Formaldehyd H.COH entstanden denken kann), machten PRZIBYTEK (Centr. 81, 214) und DEMOLE (B. 9, 46) schon zu einer Zeit aufmerksam, zu der diese Aldehyde selbst noch unbekannt waren; endlich versuchte bereits BUTLEROW (C. r. 53, 143), Formaldehyd zu Glykose zu condensiren, indem er Trioxymethylen, $(CH_2O)_3$, mit Kalkmilch behandelte, und gelangte dabei zu dem, von ihm als Methylenitan $C_7H_{14}O_6$ bezeichneten, und als wahre Zuckerart betrachteten Körper, — ohne jedoch diese merkwürdige Reaction des Näheren zu verfolgen.

In systematischer, dem Gedankengange wie der Ausführung nach gleich hervorragender Weise wurde jedoch die Synthese der Zuckerarten erst durch FISCHER bewirkt, dessen bewunderungswürdige Arbeiten zugleich auch die Configuration der einzelnen Zucker, und die Einreihung derselben in die, weiter oben an der Hand der Theorie entwickelten Schemata aufklärten.

Als Ausgangspunkt für die Synthese der Zuckerarten kann man den Formaldehyd H.COH betrachten, den BUTLEROW (a. a. O.) sowie LÖW (J. pr. II, 33, 321; B. 22, 475) zu gährungsfähigen Zuckern $C_6H_{12}O_6$ zu condensiren vermochten, unter denen sich, nach FISCHER (B. 21, 989; 22, 359), auch die, anfangs α-Akrose benannte Zuckerart befindet; diese nämliche Zuckerart erhielten aber zuerst FISCHER u. TAFEL (B 20, 3384) durch aldolartige Condensation der Glycerose (bezw. ihrer Bestandtheile, des Glycerinaldehydes $CH_2OH.CHOH.COH$, und des Dioxyacetons $CH_2OH.CO.CH_2OH$) mittelst verdünnter Alkalien, gemäss der Gleichung $2\,C_3H_6O_3 = C_6H_{12}O_6$, sowie (neben β-Akrose)

durch Behandlung von Akroleïnbibromid mit Basen, gemäss der Gleichung $2\,C_3H_4Br_2O + 2\,Ba(OH)_2 = 2\,BaBr_2 + C_6H_{12}O_6$, wobei offenbar Glycerose als Zwischenproduct entsteht. Wie nun FISCHER erkannte, ist die α-Akrose nichts Anderes als i-Fruktose, deren einer Bestandtheil, die l-Fruktose, unmittelbar durch Vergährung einer Lösung der i-Fruktose mittelst Hefe isolirt werden kann, wobei Erstere unangegriffen zurückbleibt; durch Natriumamalgam lässt sich die i-Fruktose theilweise zu i-Mannit reduciren, dessen gemässigte Oxydation i-Mannonsäure ergiebt. Mit Hülfe des Strychnin- oder Brucin-Salzes gelingt es, diese in ihre Componenten, die d- und die l-Mannonsäure zu zerlegen, deren erstere auch durch gelinde Oxydation des gewöhnlichen d-Mannits, und deren letztere auch durch Anlagerung von Blausäure an die gewöhnliche l-Arabinose erhalten wird; die Reduction der Mannonsäure-Laktone ergiebt die d-Mannose und l-Mannose, deren Vereinigungsproduct, die i-Mannose, auch direct durch Oxydation des i-Mannits darstellbar ist, und bei der Vergährung mit Hefe l-Mannose zurücklässt. Durch Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin gehen die d- und l-Mannonsäure theilweise in die stereoisomere d- und l-Glykonsäure über, deren Laktone durch Natriumamalgam zu d- und l-Glykose reducirt werden, und die, der nämlichen Reaction unterworfen, zum Theil wieder d- und l-Mannonsäure zurückergeben; die l-Glykonsäure bildet sich, neben l-Mannonsäure, auch bei der Anlagerung von Blausäure an l-Arabinose, denn da diese Anlagerung die Asymmetrie eines weiteren Kohlenstoffatomes herbeiführt, so können hierbei stets zwei Stereoisomere entstehen, deren Beschaffenheit und deren Mengen von der Configuration des vorhandenen Complexes abhängen, so dass z. B. im vorliegenden Falle vorwiegend l-Mannonsäure, und nur wenig l-Glykonsäure abgeschieden wird.

Die d-Glykose geht durch die Stufen der d-Glykonsäure, d-Zuckersäure, d-Glykuronsäure, und d-Gulonsäure in die d-Gulose über, welche, statt der Anordnung $COH.(CHOH)_4.CH_2OH$ des Traubenzuckers, die umgekehrte $CH_2OH.(CHOH)_4.COH$ zeigt; die Stereoisomerie beider Zucker wird daher aufgehoben, sobald beide Endgruppen identisch gemacht werden, z. B. durch Reduction zu d-Sorbit, oder durch Oxydation zu d-Zuckersäure. Ebenso kann man von der l-Glykose zur l-Gulose gelangen, leichter ist diese aber mittelst der l-Gulonsäure zugänglich, welche durch Anlagerung von Blausäure an die

Xylose entsteht; bei der Reduction geben l-Glykose und l-Gulose l-Sorbit, bei der Oxydation l-Zuckersäure.

Die Umlagerung der d-Gulonsäure beim Erhitzen mit Pyridin führt zur d-Idonsäure und zur d-Idose, die der l-Gulonsäure zur l-Idonsäure und l-Idose, und diese Reactionen sind auch umkehrbar; l-Idonsäure ist ferner, neben l-Gulonsäure, bei der Anlagerung von Blausäure an Xylose erhalten worden.

Die Synthese der Fruktosen steht mit jener der Glykosen und der Mannosen in unmittelbarem Zusammenhange, da d-Glykose, d-Mannose, und d-Fruktose, bezw. l-Glykose, l-Mannose und l-Fruktose, das nämliche Osazon liefern; das Osazon der d-Glykose oder d-Mannose kann man aber durch die Mittelstufe des Osones (das man reducirt) oder des Osamines (das man mit salpetriger Säure behandelt) in d-Fruktose, und ebenso das Osazon der l-Glykose in l-Fruktose verwandeln. Umgekehrt geben die Fruktosen bei der Reduction, welche die Entstehung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatomes bedingt, gleiche Theile d-Mannit und d-Sorbit, bezw. l-Mannit und l-Sorbit, deren Oxydation wieder zu den Mannosen und Glykosen zurückführt.

Durch Oxydation der d-Galaktose lässt sich die gewöhnliche i-Schleimsäure, und aus dieser die i-Galaktonsäure darstellen; durch Zerlegung letzterer in ihre Componenten, die d- und l-Galaktonsäure, und durch Reduction der betreffenden Laktone, gelangt man zur d- und l-Galaktose; letztere bleibt auch bei der Vergährung der aus i-Galaktonsäure gewonnenen i-Galaktose mittelst Hefe zurück. Die Galaktonsäuren lagern sich beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin zum Theil in die stereoisomeren Talonsäuren um (und umgekehrt), deren Laktone bei der Reduction die Talosen liefern. An einer vollständigen Synthese der zur Dulcitgruppe gehörigen Zuckerarten fehlt es bisher noch, da keine der bekannten Methoden die erforderliche Umlagerung der in der Mitte des Molecüles gelegenen alkoholischen Gruppen der Zucker aus der Mannitreihe ermöglicht; voraussichtlich wird man zum Ziele gelangen, wenn man die l-Glykose nach Wohl's Methode in die l-Arabinose überführt, diese in l-Ribose umlagert, letztere mit Blausäure behandelt, und das erhaltene Product einer abermaligen Umlagerung unterwirft (Fischer, B. 27, 3204).

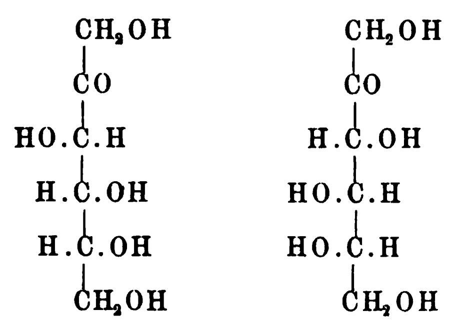
Die dargelegten Beziehungen der Zuckerarten werden vollständig durch die allgemeinen Methoden ihres Aufbaues und Abbaues bestätigt. Die erstere beruht auf der Anlagerung von Blausäure nach Kiliani's Verfahren, und auf der Reduction der

Laktone der so gewonnenen Carbonsäuren mittelst Natriumamalgam nach FISCHER's Vorschrift; berücksichtigt man die, bereits oben erwähnte, durch Bildung neuer asymmetrischer Kohlenstoffatome bedingte gleichzeitige Entstehung isomerer Carbonsäuren, so kann kein Zweifel darüber walten, dass man, unter Benutzung dieser Reaction, vom Formaldehyde aus zu sämmtlichen höheren Gliedern der Zuckergruppe aufzusteigen vermag. Umgekehrt gestattet die Methode WOHL's, beruhend auf der Ueberführung der Oxime der Zuckerarten in die Nitrile der entsprechenden Aldonsäuren, und auf der Abspaltung der Cyangruppe dieser Nitrile in Form von Silbercyanid, die höheren Glieder der Zuckergruppe stufenweise abzubauen, wobei man zu einer stets geringeren Zahl von Isomeren, und schliesslich zum Formaldehyde gelangen muss. Jene Mittelglieder der ganzen Reihe, die auch der directen Synthese zugänglich sind, z. B. die Glycerose vom Glycerin aus, die Erythrosen von den Erythriten aus, die Tetrose vom Glykolsäurealdehyde aus, u. s. f., ermöglichen es, den systematischen Auf- und Abbau nach beiden Seiten hin prüfend zu ergänzen.

Auf Grund der angeführten synthetischen Beziehungen lässt sich nun auch die Configuration der wichtigsten Zuckerarten bestimmen (FISCHER, B. 24, 1836; 24, 2683; 27, 382 und 3208), und zwar wesentlich an der Hand nachstehender Ueberlegungen: Von den zehn Formeln der Tetraoxyadipinsäuren (s. die Tafel auf S. 984), können für d- und l-Zuckersäure, die enantiomorph und optisch-activ sind, (a) und (k), als inactiv und nicht spaltbar, nicht in Frage kommen; aber auch (f), (g), (h) und (i) sind ausgeschlossen, weil diese Formen, wie ein Blick auf die Tabelle der 16 Hexosen (S. 982) zeigt, unmöglich aus je zwei Hexosen entstehen können, während doch d-Zuckersäure durch Oxydation der d-Glykose und d-Gulose, l-Zuckersäure durch Oxydation der l-Glykose und l-Gulose gewonnen wird; es erübrigen demnach nur die Formen (b), (c), (d) und (e). Von diesen lassen sich aber (b) und (c) nicht mit d- und l-Zuckersäure, bezw. mit d- und l-Sorbit, identificiren: Die Mannosen sind nämlich mit den Glykosen bei dem mit C* bezeichneten Kohlenstoffatome der Formel $CH_2OH.(CHOH)_3.(\overset{*}{C}HOH).COH$ stereoisomer, denn sobald die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatomes aufgehoben wird, ergeben sie identische Derivate; die entsprechenden Mannozuckersäuren bezw. Mannite müssten demnach, falls die Zuckersäuren (b) und (c) wären, die bei C* stereoisomeren Formeln (a) und

(k) besitzen, also optisch-inactiv sein, was sie in Wirklichkeit nicht sind. Von den zehn möglichen Formen der Tetraoxyadipinsäuren verbleiben daher schliesslich für die beiden Zuckersäuren nur (d) und (e), und man bezeichnet willkürlich (e) als d-Zuckersäure, und (d) als l-Zuckersäure.

Es giebt ferner die l-Arabinose optisch-activen l-Arabit und die optisch-active l-Trioxyglutarsäure, die Xylose aber optisch-inactiven Xylit und die optisch-inactive Xylo-Trioxyglutarsäure; der l-Arabinose muss daher eine der Formen (5), (6), (7), (8), der Xylose eine der Formen (1), (2), (3), (4) von den acht für Pentosen möglichen Formeln zukommen (s. die Tafel auf S. 981). Vergleicht man die 16 Formen der Hexosen (s. die Tafel auf S. 982) mit den 8 Formen der Pentosen, so ergiebt sich, dass von den vier Hexosen, die den beiden Zuckersäuren entsprechen, das sind die Hexosen (7), (8), (9), (10), nur (7) aus der Pentosenform (3) hervorgehen kann, die sich unter den, oben für Xylose als zulässig angeführten Formeln vorfindet; die Hexosenform (7) entspricht daher der l-Gulose, deren Aldonsäure, die l-Gulonsäure, in der That eine Xylosecarbonsäure ist. Da in gleicher Weise l-Glykonsäure aus l-Arabinose gewonnen wird, so entspricht die Hexosenform (8) der l-Glykose, und demgemäss (9) der d-Gulose und (10) der d-Glykose; zugleich ergiebt sich, da die Glykosen die nämlichen Osazone liefern wie die zugehörigen Mannosen und Fruktosen, dass die Formel (11) der l-Mannose, und (12) der d-Mannose zukommt, und dass die d-Fruktose und l-Fruktose nachstehende Configurationen besitzen, welche deren Oxydirbarkeit zu Oxalsäure und inactiver Weinsäure ohne Weiteres verständlich machen:




Für die d-Idose folgt aus dem Zusammenhange zwischen d-Idonsäure und d-Gulonsäure, sowie aus der Identität des d-Idosazones und des d-Gulosazones, das Formelbild (13), und für die l-Idose,

aus analogen Gründen, sowie wegen der Entstehung der l-Idonsäure aus Xylose, das Formelbild (14).

Die Beziehungen der l-Gulose zur Xylose, der l-Mannose und l-Glykose zur l-Arabinose, und der d-Mannose und d-Glykose zur d-Arabinose, sowie die Umlagerung der l-Arabinose durch die l-Arabonsäure und Ribonsäure zu Ribose, lassen des Weiteren ersehen (s. die Tafel auf S. 981), dass von den 8 Pentosenformen (2) der Ribose, (3) der Xylose, (6) der l-Arabinose, und (8) der d-Arabinose zugehört, und dass von den 4 Formen für Trioxyglutarsäuren, bezw. Pentite (s. die Tafel auf S. 982), entsprechen: ($\alpha$) dem Adonit bezw. der i-Säure vom Schmelzp. 170°, ($\beta$) dem Xylit bezw. der i-Säure vom Schmelzp. 152°, ($\gamma$) dem l-Arabit bezw. der optisch-activen Säure vom Schmelzp. 127°, ($\delta$) dem d-Arabit bezw. der optisch-activen Säure vom Schmelzp. 125°.

Zu den nämlichen Ergebnissen gelangt man auch, wenn man von der Xylose ausgeht: Einerseits liefert diese eine optisch-inactive Trioxyglutarsäure, muss also einer der Pentosenformen (1), (2), (3), (4) entsprechen, andererseits leiten sich von ihr die l-Gulose und l-Idose ab, deren zugehörige Dicarbonsäuren beide optisch-activ sind. Wäre nun die Xylose (1) oder (2), so müsste die l-Zuckersäure oder die l-Idonsäure der Form (a) entsprechen, die jedoch optisch-inactiv ist; demnach können den beiden möglichen Xylosen nur die Formeln (3) und (4), daher den Ribosen (1) und (2), den Arabinosen (6) und (8), und den Xylo- und Ribo-Trioxyglutarsäuren ($\beta$) und ($\alpha$) zukommen. Bezeichnet man nun die natürlich vorkommende Xylose willkürlich als (3), so muss l-Arabinose (6) sein, da man von beiden Pentosen, durch Blausäureanlagerung und Oxydation, zur l-Zuckersäure (d) zu gelangen vermag; aus diesen Formeln für Xylose, Arabinose, und l-Zuckersäure, ergeben sich aber alle übrigen genau ebenso, wie sie im Vorstehenden, jedoch auf ganz unabhängigem Wege, entwickelt wurden.

Von den Methylpentosen ist die Rhamnose ein Derivat der Pentosenform (5), die bei der Oxydation ebenfalls dieselbe Trioxyglutarsäure liefert, wie die l-Arabinose; mit Blausäure erhält man aus Rhamnose eine Rhamnohexonsäure, die beim Erhitzen mit Pyridin eine zweite liefert; diese beiden Säuren müssen bei dem mit C* bezeichneten Kohlenstoffatome der Formel $CH_3.(CHOH)_4.\overset{*}{C}HOH.COOH$ stereoisomer sein, da ihre Oxydation zur Schleimsäure bezw. zur l-Taloschleimsäure führt. Hieraus ergeben

sich folgende, an den mit ? bezeichneten Stellen noch unsichere Configurationen, welche die Rhamnose als Reductionsproduct entweder der l-Mannose oder der l-Gulose erscheinen lassen:

```
        COH                      COH
         |                        |
     H—C—OH                   H—C—OH
         |                        |
     H—C—OH        oder       H—C—OH
         |                        |
    HO—C—H                   HO—C—H
         |                        |
  ?HO—C—H                   ?H—C—OH
         |                        |
        CH3                      CH3
```

(für Rhamnose)

```
        COOH                     COOH
         |                        |
    HO—C—H                    H—C—OH
         |                        |
     H—C—OH                   H—C—OH
         |                        |
     H—C—OH        oder       H—C—OH
         |                        |
    HO—C—H                   HO—C—H
         |                        |
  ?HO—C—H                   ?H—C—OH
         |                        |
        CH3                      CH3
```

(für α- und β-Rhamnohexonsäure).

Der Schleimsäure kommt also jedenfalls nachstehende Configuration zu:

```
      COOH
       |
   H.C.OH
       |
  HO.C.H
       |
  HO.C.H
       |
   H.C.OH
       |
      COOH,
```

von den zehn möglichen Formen der Tetraoxyadipinsäuren entspricht ihr demnach (k), und im Einklange hiermit steht ihre Oxydation zu Traubensäure, sowie die Entstehung zweier isomerer

Pentoxypimelinsäuren (deren eine nach FISCHER und MORRELL B. 27, 352, optisch-activ ist) bei der Oxydation der α- bezw. β-Galaheptonsäure; l-Taloschleimsäure ist (b), d-Taloschleimsäure (c), und von den 16 Hexoseformen ist daher (15) als l-Galaktose, (16) als d-Galaktose, (3) als l-Talose, und (5) als d-Talose zu betrachten. Es sind ferner der optisch-inactiven Alloschleimsäure die, neben (k) einzig vorhandene optisch-inactive Form (a), und der d- und l-Idonsäure die allein noch übrigen Formen (h) und (i) zuzuschreiben; die den beiden Idonsäuren entsprechenden Idosen müssen also auch hiernach die Hexosenformen (13) und (14) besitzen.

Für die theoretisch möglichen Pentosen und Hexosen, nebst den zugehörigen Pentiten und Hexiten, bezw. Trioxyglutarsäuren und Tetraoxyadipinsäuren, ergeben sich daher folgende Reihen (s. die Tafeln auf S. 981 bis 985):

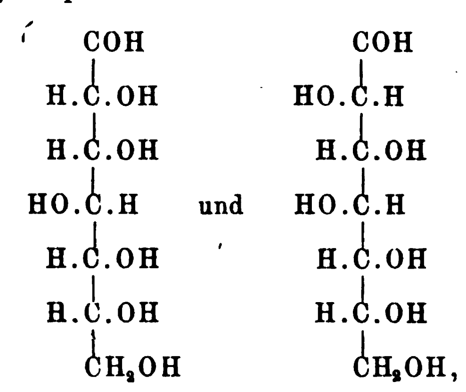
| I. Aldopentosen: | Pentite: | Trioxyglutarsäuren: |
|---|---|---|
| (1) —<br>(2) Ribose | (α) Adonit | (α) Ribo-Trioxyglutarsäure vom Schmelzp. 170°. |
| (3) Xylose<br>(4) — | (β) Xylit | (β) Xylo-Trioxyglutarsäure vom Schmelzp. 152°. |
| (5) —<br>(6) l-Arabinose | (γ) l-Arabit | (γ) l-Trioxyglutarsäure vom Schmelzp. 127°. |
| (7) —<br>(8) d-Arabinose | (δ) d-Arabit | (δ) d-Trioxyglutarsäure vom Schmelzp. 125°. |

| II. Aldohexosen: | Hexite: | Tetraoxyadipinsäuren: |
|---|---|---|
| (1) —<br>(2) — | (a) — | (a) Alloschleimsäure. |
| (3) l-Talose<br>(4) — | (b) l-Talit | (b) l-Taloschleimsäure. |
| (5) d-Talose<br>(6) — | (c) d-Talit | (c) d-Taloschleimsäure. |
| (7) l-Gulose<br>(8) l-Glykose | (d) l-Sorbit | (d) l-Zuckersäure. |
| (9) d-Gulose<br>(10) d-Glykose | (e) d-Sorbit | (e) d-Zuckersäure. |
| (11) l-Mannose | (f) l-Mannit | (f) l-Mannozuckersäure. |
| (12) d-Mannose | (g) d-Mannit | (g) d-Mannozuckersäure. |
| (13) d-Idose | (h) — | (h) d-Idonsäure. |
| (14) l-Idose | (i) — | (i) l-Idonsäure. |
| (15) l-Galaktose<br>(16) d-Galaktose | (k) Dulcit | (k) Schleimsäure. |

Wie man sieht, sind von den Trioxyglutarsäuren und Pentiten alle Formen, und von den Aldopentosen je eine Form aus jeder

der vier Gruppen bekannt. Desgleichen sind bereits alle zehn Glieder der Zuckersäurereihe dargestellt, in welcher daher die Norisozuckersäure, als deren inneres Anhydrid die sog. Isozuckersäure betrachtet wird, keinen Platz mehr finden kann; demgemäss lässt sich auch die Chitose nicht in die Gruppe der Aldohexosen einreihen, obwohl sie sich, soweit sie untersucht ist, in ihrem Verhalten den Aldosen anschliesst. Von den noch fehlenden Hexosenformen wird man vermuthlich (1) und (2) aus der optisch-inactiven Alloschleimsäure auf analogem Wege erhalten wie die beiden Galaktosen aus der gewöhnlichen Schleimsäure, und (4) sowie (6) werden zu den Talosen in der nämlichen Beziehung stehen, wie die Glykosen zu den Gulosen.

In ähnlicher Weise wie die der Hexosen, kann man auch die Configurationen der höheren Zuckerarten ableiten; die der α- und β-Glykoheptose sind z. B.:




und lassen sogleich erkennen, dass die Oxydation der ersteren zu einer durch Compensation optisch-inactiven, die der zweiten zu einer optisch-activen Pentoxypimelinsäure führen muss.

Betreffs der Tetrosen liegt bisher kein genügendes Material vor, doch lassen sich die Configurationen, wie bereits erwähnt, auf Grund jener der Weinsäuren und der Erythrite voraussehen, und die Synthese der Erythrosen ist durch die von FISCHER ausgeführte Condensation des Glykolaldehydes zu Tetrose, sowie durch die Synthese der Erythrite, principiell gelöst (GRINER, C. r. 116, 723; 117, 553). Behandelt man nämlich das von BERTHELOT synthetisch dargestellte Divinyl $CH_2{=}CH.CH{=}CH_2$, mit überschüssigem Brom, so bilden sich zwei stereoisomere Dibromide, ein festes (I) als Haupt-, und ein flüssiges (II) als Nebenproduct:

$$\begin{array}{c} H.C.CH_2Br \\ \| \\ BrH_2C.C.H \\ \text{I.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} H.C.CH_2Br \\ \| \\ H.C.CH_2Br \\ \text{II.} \end{array}$$

Oxydirt man diese mit Kaliumpermanganat, so erhält man die Bromhydrine:

$$\begin{array}{c} H.C(OH).CH_2Br \\ \| \\ BrH_2C.(HO).C.H \\ \text{I.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} H.C.(OH).CH_2Br \\ \| \\ H.C.(OH).CH_2Br, \\ \text{II.} \end{array}$$

und aus diesen mittelst Kali die Erythrite

$$\underbrace{\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H.C.OH \\ | \\ HO.C.H \\ | \\ CH_2OH \end{array} \quad \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ HO.C.H \\ | \\ H.C.OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}}_{\text{I.}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{II.}}{\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ H.C.OH \\ | \\ H.C.OH \\ | \\ CH_2OH, \end{array}}$$

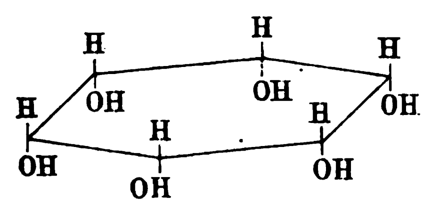
deren ersterer (I) der Racemo-Erythrit vom Schmelzp. 83° ist, welcher der Traubensäure entspricht und in seine enantiomorphen, entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzenden Componenten spaltbar sein muss, während der letztere (II) den gewöhnlichen, durch intramoleculare Compensation inactiven, nicht spaltbaren Meso- oder Anti-Erythrit vom Schmelzp. 135° darstellt, dessen zugehörige Weinsäure die ebenfalls optisch-inactive und nicht spaltbare Meso- oder Antiweinsäure ist. Zu den nämlichen Erythriten gelangt man, wenn man die beiden oben erwähnten Bromide mittelst festen Kalis in die beiden Erythrendioxyde

$$\overset{O}{\widehat{CH_2.CH_2}}.\underset{O}{\widehat{CH_2.CH_2}} \quad \text{und} \quad \overset{O}{\widehat{CH_2.CH_2}}.\overset{O}{\widehat{CH_2.CH_2}},$$

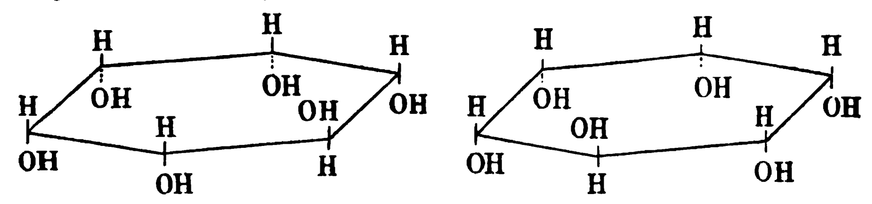
überführt, und diese mit heissem Wasser kocht, oder ihre Hydroxylaminverbindungen mit Salzsäure zerlegt (Przibytek, Centr. 87, 1539; B. 17, 1092). Durch die Oxydation der Componenten des Racemoerythrites wird man voraussichtlich zwei, und durch die Oxydation des Mesoerythrites, bei welcher Asymmetrie des einen Kohlenstoffatomes eintritt, die beiden übrigen der vier theoretisch möglichen Tetrosen oder Erythrosen erhalten können.

Was die Ketosen anbelangt, so ist die Configuration der beiden Fruktosen bereits weiter oben erörtert worden; jene der Sorbinose lässt sich zur Zeit nicht bestimmt beurtheilen, da die vorliegenden Angaben sich in stereochemischer Hinsicht widersprechen.

Unter den Cyklosen kann man nach VAN'T HOFF die Inosite betreffs ihrer Configuration auf Grund der Anschauungen BAEYER's (A. 245, 103) beurtheilen. Betrachtet man das Sechseck-Schema des Benzols als horizontale Ebene, und denkt sich die OH- und H-Gruppen ober- und unterhalb dieser Ebene vertheilt, so muss der gewöhnliche, optisch-inactive, und nicht spaltbare Inosit (Meso- oder Anti-Inosit) jedenfalls nachstehende symmetrische Form besitzen:




Dem d- und l-Inosit, die enantiomorph und optisch-activ sind, gehören dann folgende Formen an:




Die übrigen möglichen isomeren Formen entsprechen dem Scyllit, dem Quercinit, der Phenose, u. s. f. — In anderer Weise hat BOUVEAULT die Configuration der Inosite darzustellen gesucht (Bl. III, 11, 144), doch scheinen seine, überdies ziemlich unklaren Ausführungen, auf einem Missverständnisse zu beruhen. Mehrfach ist auch auf Beziehungen der Inosite, oder analoger Derivate des Hexahydrobenzols, zu bestimmten einzelnen Hexosen hingewiesen worden, z. B. von HAZURA und BENEDIKT (M. 6, 702); Sicheres lässt sich jedoch in dieser Richtung nicht aussagen, obwohl der Annahme, dass mindestens einer der Hexosen-Configurationen eine besondere Neigung und Fähigkeit zur Ringschliessung, also zum Uebergange in die Inositform zuzuschreiben sei, eine gewisse Wahrscheinlichkeit innewohnt.

Die Configuration der Disaccharide ist, — abgesehen von FISCHER's Folgerung (N. Z. 34, 181), dass der Milchzucker, da er wie das β-Methyl-Galaktosid durch Emulsin spaltbar ist, auch selbst der Reihe der β-Galaktoside angehöre —, zur Zeit noch völlig unbekannt, und dürfte erst durch das weitere Studium dieser Zuckerarten in synthetischer Richtung aufgeklärt werden. Von älteren Versuchen in dieser Hinsicht sei die vermeintliche Rückbildung von Milchzucker, durch Acetyliren eines Gemisches von Galaktose und d-Glykose und Verseifung der angeblich hierbei entstandenen Octacetyl-Laktose erwähnt (DEMOLE, C. r. 89, 481), welche schon BERTHELOT (Bl. II, 34, 82) und später HERZFELD (A. 220, 200) als irrthümlich erkannte; Rohrzucker vermochte DEMOLE (a. a. O.) mittelst der nämlichen Reaction, also durch Acetyliren eines Gemenges von Traubenzucker und Fruktose, nicht zu erhalten. Die Beobachtungen über Rückbildung von Rohrzucker beim Erwärmen concentrirter Invertzuckerlösungen auf 115 bis 120° (HERZFELD, Z. 40, 276), sowie beim längeren Stehen des sog. optisch-inactiven Zuckers (LEPLAY, Bl. Ass. 3, 166), beruhen ebenfalls auf Irrthum, indem es sich vermuthlich um Reversionsproducte handelte (WOHL, B. 23, 2084). Versuche von WACHTEL (Ö. 6, 340), Glykosesulfosäure mit Baryumfruktosat zur Umsetzung zu bringen, missglückten, wie kaum anders zu erwarten war. Durch Einwirkung von Acetochlorglykose auf Natriumfruktosat, oder von Acetochlorfruktose auf Natriumglykosat, sowie durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Fruktose und Acetochlorglykose in Gegenwart von Baryumcarbonat, sollen nach KOLLI und VACHOVIÉ (Centr. 80, 613) Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ entstehen, deren Vorhandensein jedoch nur aus dem optischen Verhalten der Lösungen gefolgert wurde, und daher keineswegs als bewiesen gelten kann; nach MICHAËL (C. r. 89, 355) erhält man auch beim Zusammenbringen von Acetochlorglykose und Fruktose, neben Essigsäure und Salzsäure eine krystallisirte Substanz, die vielleicht Rohrzucker ist.

Der Configuration der Zuckerarten scheint auch in physiologischer Hinsicht besondere Bedeutung zuzukommen. Aus den Untersuchungen von FISCHER und THIERFELDER (B. 27, 2031) und FISCHER (B. 27, 2985) über die Einwirkung der Hefenarten und der Enzyme auf die verschiedenen Zuckerarten und ihre Verbindungen (namentlich die Glykosid-artigen), geht nämlich hervor, dass deren geometrischer Aufbau für den Eintritt der Gährungen und Hydrolysen mindestens ebenso wichtig, in vielen

Fällen aber wichtiger ist, als ihre rein chemische Beschaffenheit. So z. B. sind mit Hefe von allen Zuckerarten nur die Glycerose, d-Glykose, d-Galaktose, d-Mannose, d-Fruktose, Manno-Nonose, und, — falls sie, was Fischer bezweifelt, eine selbständige Zuckerart ist —, die Methose vergährbar; auch ist schon oben, gelegentlich der Besprechung der einzelnen Zucker und ihrer Derivate, namentlich der Glykosid-artigen, an zahlreichen Stellen auf das so höchst merkwürdige, ja geradezu wählerische Verhalten der Enzyme und Fermente gegen diese Substanzen hingewiesen worden. Die protoplasmatischen Eiweissstoffe der Hefen und Enzyme, die, wie man aus ihrer optischen Activität schliessen darf, asymmetrisch constituirt sind, scheinen offenbar nur in solche Zuckermolecüle einzugreifen, die eine entsprechende Configuration besitzen, und die mit ihren eigenen Molecülen gleichsam wie Schloss und Schlüssel zusammenpassen; wie feine Unterschiede hier maassgebend sind, bezeugt z. B. die Thatsache (Fischer, N. Z. 34, 181), dass das Methyl-d-Glykosid (I) von Emulsin und Hefeninfusion hydrolysirt wird, das ganz analoge Methyl-Xylosid (II) aber nicht, so dass offenbar das vierte mit * bezeichnete asymmetrische Kohlenstoffatom der Glykose, deren stereochemisches Gesammtverhalten noch wesentlich mit beeinflusst.

```
   H—C—O.CH₃              H—C—O.CH₃
   H—C—OH    |            H—C—OH    |
             O                      O
  HO—C—H     |           HO—C—H     |
   H—C                    H—C
   H—C—OH *                 CH₂OH
     CH₂OH                   II.
      I.
```

Das oben angeführte Gesetz dürfte auch für den thierischen Stoffwechsel gelten, falls nach Cremer (Biol. 31, 183 und 211; Z. 44, 490) die gährenden Zuckerarten auch als die wahren Glykogenbildner zu betrachten sind (s. unten), und vom Organismus sämmtlich in das nämliche Glykogen umgewandelt werden. Vermuthlich handelt es sich jedoch bei allen derartigen Reactionen weder um unmittelbare räumliche Umlagerungen, noch um vollständigen Zerfall und Neuaufbau, sondern um vorübergehende Oxydation alkoholischer Gruppen zu Ketongruppen (wobei die

Asymmetrie aufgehoben wird), und nachfolgende Reduction der letzteren; vermöge der asymmetrischen Beschaffenheit der assimilirenden Molecüle verläuft dann auch diese Synthese in asymmetrischem Sinne, und aus Molecülen von bestimmter Configuration gehen auf solche Weise neue, von entsprechender asymmetrischer Gestalt hervor (FISCHER, B. 27, 3210 und 3228).

## II. Beziehungen der optischen und calorischen Constanten.

Der Nachweis, dass bezüglich des optischen Drehungsvermögens der Kohlenhydrate und ihrer Derivate, sowie der optisch-activen Substanzen überhaupt, bestimmte Regelmässigkeiten obwalten, ist von mehreren Forschern zu führen gesucht worden, ohne dass es bisher gelungen wäre, das Vorhandensein solcher Beziehungen, so wahrscheinlich es auch ist, sicher zu stellen und einheitlich zu erklären.

Ausgehend von dem, durch WILHELMY (P. I, 81, 527) und MULDER (Z. ch. 1868, 58) angegebenen Ausdrucke für das moleculare Drehungsvermögen, $\frac{m \cdot \alpha_D}{100}$, worin $m$ das Moleculargewicht, und $\alpha_D$ die specifische Drehung bedeutet, stellte zuerst KRECKE (J. pr. II, 5, 6; Z. 22, 344) ein allgemeines Gesetz auf, dem gemäss die molecularen Rotationen isomerer Körper Multipla der nämlichen Grundzahl sein sollten; als solche nahm er für Glykose, Fruktose, Galaktose und Maltose 48,5, für Rohrzucker, Trehalose, Milchzucker, Parasaccharose, Melecitose, und Melitose (welchen letzteren er noch die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zuschrieb) 24,96 an, und gelangte, mit Hülfe von Factoren, die sich zwischen 2 und 30 bewegten, zu berechneten Zahlenwerthen, die in einigen Fällen annähernd mit den aus Beobachtungen abgeleiteten übereinstimmten, zumeist aber um mehrere (bis 8,8) Procente grösser oder auch kleiner waren als diese.

THOMSEN (B. 13, 2169) suchte zu beweisen, dass die Werthe der Drehungen einer Anzahl Kohlenhydrate in einfachen Verhältnissen zu einander ständen, wenn man sie auf die, allen gemeinsame Gruppe $C_6H_{10}O_5$ bezöge; die Rotationen für Stärke, Dextrin, Traubenzucker, Rohrzucker, Maltose, aber auch die für Arabinose, Xylan, und Arabinsäure, — welche, wie wir jetzt

wissen, jene Gruppe gar nicht enthalten —, ergaben sich so als 5- bis 16fache Multipla einer zwischen 11,7 und 12,1 schwankenden Grundzahl.

Ferner glaubte THOMSEN zeigen zu können, dass die molecularen Rotationen der Kohlenhydrate, sowie ihrer Verbindungen und Derivate, bei der idealen Concentration $c = 0$, und bei gleicher Temperatur, Vielfache der gemeinsamen Constante 19 seien (B. 14, 134), und stellte eine Tabelle auf, welche die molecularen Drehungsvermögen von 25 der verschiedensten Zugehörigen oben genannter Körperclassen (für $c = 2$ bis 24 bestimmt), als annähernd 4- bis 30fache Multipla einer, 18,5 bis 20,2 betragenden Constante erscheinen liess. Diese Tabelle besitzt jedoch nach LANDOLT (B. 14, 296 und 1408; Z. 31, 378 und 930) keinerlei Werth, weil die specifischen Rotationen bei sehr verschiedenen Concentrationen beobachtet wurden, und dem Einflusse der Lösungsmittel keine Rechnung getragen ist; mit sinkender Concentration entfernt sich aber die gefundene specifische Drehung immer weiter von jener, die der reinen Substanz wirklich zukommt, und die Differenzen der, unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel erhaltenen Werthe, treten immer merklicher hervor. Die vom Einflusse des Lösungsmittels befreiten Werthe für die specifische Rotation, die allein zu Vergleichungen geeignet wären, sind aber für die grosse Mehrzahl der hier in Frage kommenden Körper überhaupt noch unbekannt, und insbesondere nicht unter Berücksichtigung der Moleculargrösse, sowie für identische Temperaturen, und für gleiche Wellenlängen des Lichtes bestimmt.

Beobachtet man die specifischen Drehungen für gleich concentrirte Lösungen der nämlichen Substanz in mehreren Lösungsmitteln, so lassen sich gleichartige Beeinflussungen derselben, und daher constante Beziehungen der molecularen Rotationen erwarten (SOROKIN, J. pr. II, 37, 320). In der That findet man z. B. für Lösungen von Glykose-Anilid und -Toluid in Alkohol: $(44{,}1 \times 255)\ 0{,}01 = 112{,}45^{\circ}$, $(38{,}8 \times 278)\ 0{,}01 = 107{,}86^{\circ}$, $112{,}45 : 107{,}86 = 1{,}0425$; die Lösungen in Methylalkohol ergeben: $(48{,}32 \times 255)\ 0{,}01 = 123{,}21^{\circ}$, $(43{,}88 \times 278)\ 0{,}01 = 121{,}98^{\circ}$, $123{,}21 : 121{,}98 = 1{,}010$; ferner zeigen die Lösungen von Galaktose-Anilid und -Toluid in Methylalkohol: $(33{,}12 \times 259)\ 0{,}01 = 84{,}45^{\circ}$, $(33{,}99 \times 269)\ 0{,}01 = 91{,}43^{\circ}$, $84{,}45 : 91{,}43 = 0{,}924$, und ähnlich liegen die Verhältnisse für wässerige und alkoholische Lösungen von Salicin und Helicin.

Zwischen Rotation $\alpha_D$ und Dispersion $\alpha_c$ besteht nach GRIMBERT (J. ph. V, 16, 295) für alle Zuckerarten in wässeriger und alkoholischer Lösung die Beziehung $\frac{\alpha_D}{\alpha_c} = \text{Const.} = 1{,}256$; mit wechselnder Concentration ändern sich zwar die Werthe von $\alpha_D$ und $\alpha_c$, ihr Verhältniss $\frac{\alpha_D}{\alpha_c}$ bleibt aber stets unverändert das nämliche.

Aehnliche Beziehungen lassen sich nach KANONNIKOFF für viele Zuckerarten auch zwischen dem Drehungswinkel $\alpha$, und dem Brechungswinkel $\varphi$ im Minimum der Ablenkung nachweisen (B. 23, R. 318; Centr. 91, 5 und 91 b., 851; Z. Ph. 4, 482; Centr. 94, 127; N. Z. 32, 143). Für die nämliche Lichtart soll stets die Gleichung gelten: $\alpha = A \,.\, \varphi + B$; ermittelt man $A$ durch Anstellung zweier Versuche mit verschieden concentrirten Lösungen unbekannten Gehaltes gemäss der Formel $A = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\varphi_1 - \varphi_2}$, und berechnet dann $B$ aus obiger Gleichung, so ist $\alpha = A \,.\, x = B \,.\, y$, und die Coëfficienten $x$ und $y$ sind nur von der Natur des jedesmaligen Lösungsmittels abhängig, und für jedes derselben durch den Versuch ein- für allemal bestimmbar. Wählt man z. B. Wasser als Lösungsmittel, so ist $\alpha = 5{,}6\ A = \frac{1}{4{,}2}\ B$; auf Grund dieser Werthe müsste sich daher die specifische Drehung, unabhängig von der Concentration, angeben lassen, sobald $A$ und $B$ für zwei beliebige Lösungen der Substanzen bestimmt sind. Dass dies in der That der Fall sei, suchte KANONNIKOFF nachzuweisen, indem er die Rotationen nachstehender Zuckerarten durch den Versuch feststellte,

| | | | |
|---|---|---|---|
| Arabinose: | $\alpha_D = +106{,}40^0$ | Rohrzucker: | $\alpha_D = +\ 63{,}85^0$ |
| d-Glykose: | $\alpha_D = +\ 54{,}92^0$ | Milchzucker: | $\alpha_D = +\ 54{,}57^0$ |
| d-Galaktose: | $\alpha_D = +\ 81{,}92^0$ | Maltose: | $\alpha_D = +136{,}28^0$ |
| d-Fruktose: | $\alpha_D = -\ 94{,}86^0$ | Raffinose: | $\alpha_D = +118{,}04^0$ |

aus diesen Zahlen die Drehungen berechnete, welche den Gemischen der Mono-, bezw. den Inversionsproducten der Di-Saccharide theoretisch zukommen sollen, und deren Werthe mit jenen verglich, die sich auf Grund der Beziehungen zwischen $\alpha_D$, $A$ und $B$ ergeben:

| Name: | $A$ | $B$ | $\alpha_D$ Versuch: | $\alpha_D$ Theorie. |
|---|---|---|---|---|
| Invertirter Rohrzucker . . . . . . . . | 3,62 | 85,80 | — 20,27 | — 19,97 |
| " Milchzucker . . . . . . . | 12,20 | 273,37 | + 68,32 | + 68,42 |
| Invertirte Maltose . . . . . . . . . | 9,77 | 230,56 | + 54,71 | + 54,92 |
| " Raffinose . . . . . . . . | 5,03 | 123,62 | + 28,16 | + 13,99 |
| 1 Mol. Glykose + 1 Mol. Galaktose . . . . . . . . | 12,25 | 283,70 | + 68,60 | + 68,42 |
| 1 " " + 1 " Arabinose . . . . . . . . | 14,33 | 338,16 | + 80,25 | + 80,66 |
| 1 " Galaktose + 1 " " | 16,84 | 397,31 | + 94,30 | + 94,16 |
| 1 " Glykose + 1 " Fruktose . . . . . . . . | 1,76 | 41,42 | — 9,85 | — 19,97 |
| 2 " " + 1 " " | 1,73 | 40,00 | + 9,68 | + 4,99 |
| 3 " " + 1 " " | 3,13 | 73,52 | + 17,52 | + 17,47 |
| 1 " " + 2 " " | 8,02 | 189,65 | — 44,91 | — 44,97 |
| 1 " " + 3 " " | 10,23 | 241,54 | — 57,29 | — 57,41 |
| 1 " Galaktose + 1 " " | 1,09 | 26,57 | — 6,10 | — 6,47 |
| 1 " " + 2 " " | 6,41 | 151,45 | — 35,89 | — 35,93 |
| 2 " " + 1 " " | 4,00 | 94,18 | + 22,40 | + 22,99 |
| 1 " Fruktose + 1 " Milchzucker . . . . . . . | 2,54 | 60,33 | + 14,22 | + 7,14 |
| 2 " " + 1 " " | 2,49 | 58,70 | — 13,94 | — 26,90 |
| 1/2 Mol. Glykose + 1 " " + 1 " Galaktose . . . . . . . . | 2,05 | 48,29 | + 11,48 | + 5,80 |
| 1 " " + 1 " " + 1 " " | 3,70 | 87,57 | + 20,72 | + 13,99 |
| 2 " " + 1 " " + 1 " " | 4,30 | 101,18 | + 24,08 | + 24,22 |
| 3 " " + 1 " " + 1 " " | 5,37 | 127,10 | + 30,07 | + 30,26 |
| 1 " " + 1 " Arabinose + 1 " " | 14,50 | 356,46 | + 81,20 | + 81,08 |
| 1 " Fruktose + 1 " " + 1 " " | 5,63 | 132,87 | + 31,42 | + 31,15 |
| 1 " Fruktose + 1 " Seignettesalz . . . . . . | 5,80 | 137,16 | — 32,48 | — 32,32 |

Wie man sieht, stimmen die berechneten und die beobachteten Werthe in vielen Fällen annähernd überein, in anderen aber sind erhebliche Differenzen vorhanden: so z. B. ist für invertirte Raffinose, sowie für die Mischungen (2 Mol. Glykose + 1 Mol. Fruktose), (1 Mol. Fruktose + 1 Mol. Milchzucker), ($^1/_2$ Mol. Glykose + 1 Mol. Fruktose + 1 Mol. Galaktose), der Versuchswerth schon doppelt so gross als der theoretische, für die Mischungen (1 Mol. Glykose + 1 Mol. Fruktose) und (2 Mol. Fruktose + 1 Mol. Milchzucker) aber der theoretische Werth fast doppelt so gross als der Versuchswerth, und für die Mischung (1 Mol. Glykose + 1 Mol. Fruktose + 1 Mol. Galaktose) stehen beide Werthe auch nicht mehr in einem solchen, annähernd einfachen Verhältnisse. Auffällig ist es ferner, dass die Versuchswerthe für invertirten Rohrzucker und invertirte Raffinose nicht mit jenen für die Mischungen (1 Mol. Glykose + 1 Mol. Fruktose) und (1 Mol. Glykose + 1 Mol. Fruktose + 1 Mol. Galaktose) übereinstimmen; die Erklärung, dass hierbei eine, von der Wechselwirkung zwischen der linksdrehenden Fruktose und den übrigen rechtsdrehenden Zuckerarten abhängige, jedoch nicht von dieser allein bedingte Veränderung vorliege, kann als zutreffend um so weniger betrachtet werden, als eine Reihe der anderen, gleichfalls Fruktose enthaltenden Gemische, kein abnormes Verhalten zeigt. Mit Recht weist daher Ostwald (Z. Ph. 14, 550) darauf hin, dass, angesichts so vieler unerklärbarer Punkte, die Theorie Kanonnikoff's mit Vorsicht aufzunehmen sei, und dass keinesfalls, wie dieser Autor verlangt, die von ihm berechneten Werthe der Rotation den Vorzug vor den wirklich beobachteten erhalten dürfen.

Dass sich die Gruppen-Drehungsvermögen der einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatome in jenen Verbindungen, die mehrere solche Atome enthalten, gegenseitig beeinflussen, und dass demgemäss die numerischen Werthe der Rotationsgrössen verschiedener Zucker und ihrer Verbindungen, sowie ganzer Gruppen zusammengehöriger Derivate, in gewissem Zusammenhange stehen, und gewisse Analogien bieten müssen, hat van't Hoff bereits 1874 ausgesprochen. Die nähere Erforschung dieser Verhältnisse ist zwar erst dann zu erwarten, wenn über den Zusammenhang des Drehungsvermögens und seiner Veränderungen mit der Zusammensetzung und Configuration der optisch-activen Körper mehr Klarheit vorhanden sein wird, als gegenwärtig, trotz der wichtigen Arbeiten von Guye (C. r. 110, 714;

A. ch. VI, 25, 145) und anderen Forschern, auf diesem Gebiete herrscht; immerhin lassen sich aber auch jetzt schon einige bemerkenswerthe Beziehungen hervorheben. So z. B. zeigen, nach VAN'T HOFF, Stereoisomere in vielen Fällen annähernd gleich grosse Drehungen, wie dies bei den Manniten und Sorbiten, bei der Arabonsäure und Ribonsäure, den Glykonsäuren und Mannonsäuren, der Galaktonsäure und Talonsäure, der $\alpha$- und $\beta$-Glykooctonsäure (als Säuren bezw. Laktonen) der Fall ist. Ferner besitzen chemisch einander nahe stehende Verbindungen häufig Rotationen von gleicher Grössenordnung; sämmtliche Alkohole der Formel $CH_2OH.(CHOH)_n.CH_2OH$ haben z. B. eine nur kleine, oft kaum wahrnehmbare, und erst in Borax-haltiger Lösung deutlich hervortretende Drehung; die Rotation fast aller Aldonsäuren und Oxysäuren ist geringfügig, u. s. f. Endlich ist unter sehr verschiedenen Umständen ein bestimmter Zusammenhang zwischen Ring- oder Laktonbildung und Anwachsen des Drehungsvermögens bemerklich:

| Name: | $\alpha_D$ der Säure: | $\alpha_D$ des Laktones: |
|---|---|---|
| Arabonsäure | $< -8{,}50^0$ | $-73{,}9^0$ |
| Ribonsäure | $+0{,}6^0$ (als Cd-Salz) | $-18{,}0^0$ |
| Xylonsäure | $-7{,}0^0$ | $+21{,}0^0$ |
| d-Glykonsäure | $-1{,}74^0$ | $+68{,}2^0$ |
| d-Mannonsäure | gering | $+53{,}8^0$ |
| d-Gulonsäure | " | $+55{,}0^0$ |
| d-Galaktonsäure | $< -10{,}56^0$ | $-70{,}7^0$ |
| d-Talonsäure | gering | stark linksdrehend |
| d-Zuckersäure | $+8{,}0^0$ | $+38{,}0^0$ |
| Mannozuckersäure | gering | $+201{,}8^0$ (Doppel-Lakton) |
| Taloschleimsäure | $> +24{,}0^0$ | $< 7{,}0^0$ |
| Rhamnonsäure | $-7{,}67^0$ | $-38{,}7^0$ |
| Saccharinsäure | $-17{,}2^0$ (als Na-Salz) | $+93{,}6^0$ |
| Isosaccharinsäure | linksdrehend | $+62{,}0^0$ |

Hierher gehört auch der Einfluss der Ringbildung, der sich im hohen Rotationsvermögen des Inosites, gegenüber dem nur geringen des Mannites und seiner Analoga zeigt; sodann jener, der in zahlreichen Fällen auf Zusatz von Borax und Boraten hervortritt, und jedenfalls auf Bildung der Gruppe

$$\begin{array}{l} C-O \\ | \qquad \rangle B.OH \\ C-O \end{array}$$

beruht, welche auch den Säurecharakter, und die Veränderungen in der Leitfähigkeit und der Gefrierpunkts-Depression bedingt;

endlich vielleicht auch der die Multirotation verursachende, wenn man nämlich im Anfangszustande eine Formel mit Aethylenoxyd-artiger Bindung (den Anschauungen von TOLLENS u. SKRAUP entsprechend) annimmt, die sich, unter vorübergehender Anlagerung und Abspaltung von Wasser, in die Aldehyd- oder Keton-Formel umlagert. Den der Multirotation fähigen Aldosen (Arabinose, Xylose, Rhamnose, Glykose, Galaktose, etc.) stellen sich dann die entsprechenden Lakton-bildenden Säuren (Arabonsäure, Xylonsäure, Rhamnonsäure, Glykonsäure, Galaktonsäure, etc.) an die Seite, welche, aus ihren Salzen abgeschieden, sich ganz ebenso wie jene Zuckerarten verhalten. Ob diese Analogie auch für den Milchzucker und die Maltose zutrifft, ist noch fraglich; für die Fruktose gilt sie jedenfalls nicht.

Auf eine merkwürdige Beziehung optischer und krystallographischer Grössenwerthe hat SCHEIBLER aufmerksam gemacht (B. 13, 2330). Vergleicht man nämlich die specifische Rotation und das Axenverhältniss der Trehalose, der Arabinose, und des Saccharins, welche sämmtlich rhombisch krystallisiren:

| | Prismenwinkel: | $a:b:c$ | $\alpha_D$ |
|---|---|---|---|
| Trehalose . . . . | 111° 31′ | 0,6814 : 1 : 0,4171 | + 197,28° |
| Arabinose . . . . | 111° 44′ | 0,6783 : 1 : 0,4436 | + 104,50° |
| Saccharin . . . . | 111° 16′ | 0,6815 : 1 : 0,7413 | + 93,80°. |

so zeigt sich, dass bei fast gleichen Prismenwinkeln, und annähernd constantem Verhältnisse $a:b$, die Verticalaxe $c$ wächst und zugleich die specifische Rotation $\alpha_D$ abnimmt.

Die Grössenwerthe der calorischen Constanten, sowohl der Zuckerarten als ihrer Derivate, lassen ebenfalls gewisse Regelmässigkeiten erkennen, doch sind andererseits auch zur Zeit noch unerklärbare Differenzen vorhanden.

Isomere Stoffe zeigen zumeist ähnliche, aber nicht identische Verbrennungswärmen, und ihre Stabilität, die sich z. B. auch in der Leichtigkeit der Vergährung äussert, ist desto geringer, je höher sich die Verbrennungswärme ergiebt (MÜLLER-ERZBACH, B. 16, 758; STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305); letztere beträgt z. B. bei constantem Volumen, für 1 g-Mol. d-Glykose 673,7, für 1 g-Mol. d-Galaktose aber nur 669,9 Cal., ebenso für 1 g-Mol. d-Fruktose 675,9, für 1 g-Mol. Sorbinose aber nur 668,6 Cal. Können isomere Verbindungen in zwei Formen, einer labilen und einer stabilen auftreten, so gehen sie daher in letztere unter Wärmeentwickelung, d. h. unter Energieverlust über

(STOHMANN und LANGBEIN, Centr. 92 b., 820); aus diesem würde z. B. auch die grosse Stabilität des Inosites, Quercites, etc. zu erklären sein, falls die Annahme zutrifft, dass sich diese Körper durch Umlagerung labiler aliphatischer Substanzen bilden (BERTHELOT und RECOURA, C. r. 105, 141). Da die, auf das nämliche Molecularvolumen bezogenen Wärmewerthe bei Stellungsisomeren gleich sind, liefern die Differenzen der molecularen Wärmewerthe offenbar ein directes Maass für den, bei der Volumenänderung zur Geltung kommenden Energieaufwand (STOHMANN und LANGBEIN, J. pr. II, 45, 305).

Für die drei Gruppen $C_6H_{12}O_6$, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und $(C_6H_{10}O_5)_n$ der Kohlenhydrate ergeben sich als Mittelwerthe der Verbrennungswärmen bei constantem Volumen, in Cal. für 1 g-Mol.: 672,2, 1351,23, und 677,75; oder, wenn man auf gleichen Kohlenstoffgehalt berechnet, für $C_{36}H_{72}O_{36}$, $C_{36}H_{68}O_{33}$, und $C_{36}H_{60}O_{30}$, 4032,0, 4053,6, 4066,5 Cal.; im Allgemeinen sinkt also der Wärmewerth mit Zunahme der Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome, doch geschieht dies nicht in so regelmässiger Weise, dass die empirische Zusammensetzung der einzelnen Substanzen einen zuverlässigen Maassstab für ihn abgäbe. Für Derivate der nämlichen chemischen Function nimmt, wie schon BERTHELOT und MATIGNON (C. r. 111, 12), sowie FOGH (C. r. 114, 920) bemerkten, die Verbrennungswärme für jeden Zuwachs von CHOH um etwa 110 bis 113 Cal. für 1 g-Mol. zu; dies ist z. B. aus folgender Tabelle ersichtlich, deren vier Spalten die Verbrennungswärme bei constantem Volumen in cal. für 1 g und in Cal. für 1 g-Mol., ferner jene bei constantem Drucke in Cal. für 1 g-Mol., und die Bildungswärme in Cal. angeben:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Glykol, $C_2H_6O_2$ . . . . . . . . . | 4543,6 | 281,4 | 281,7 | 113,3 |
| Glycerin, $C_3H_8O_3$ . . . . . . . . | 4312,4 | 396,8 | 397,1 | 160,9 |
| Erythrit, $C_4H_{10}O_4$ . . . . . . . . . | 4132,6 | 504,1 | 504,4 | 216,6 |
| Arabit, $C_5H_{12}O_5$ . . . . . . . . . | 4024,6 | 611,7 | 612,0 | 272,0 |
| Mannit, $C_6H_{14}O_6$ . . . . . . . . . | 3997,8 | 727,6 | 727,9 | 319,1 |
| Dulcit, $C_6H_{14}O_6$ . . . . . . . . . | 3975,9 | 723,6 | 723,9 | 323,1 |
| Perseït, $C_7H_{16}O_7$ . . . . . . . . . | 3942,5 | 835,8 | 830,1 | 373,9 |
| | | | | |
| l-Arabinose, $C_5H_{10}O_5$ . . . . . . . | 3722,0 | 558,3 | 558,3 | 256,7 |
| Xylose, $C_5H_{10}O_5$ . . . . . . . . . | 3746,0 | 561,9 | 561,9 | 253,1 |
| d-Glykose, $C_6H_{12}O_6$ . . . . . . . | 3742,6 | 673,7 | 673,7 | 304,3 |
| d-Galaktose, $C_6H_{12}O_6$ . . . . . . . | 3721,5 | 669,9 | 669,9 | 308,1 |
| d-Fruktose, $C_6H_{12}O_6$ . . . . . . . | 3755,0 | 675,9 | 675,9 | 302,1 |
| Sorbinose, $C_6H_{12}O_6$ . . . . . . . . | 3714,5 | 668,6 | 668,6 | 309,4 |
| Glykoheptose, $C_7H_{14}O_7$ . . . . . . | — | 783,9 | 783,9 | 359,2 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Lakton der l-Glykonsäure, $C_6H_{10}O_6$ . | — | 615,3 | 615,0 | 295,8 |
| „ „ l-Mannonsäure, $C_6H_{10}O_6$ . | — | 616,9 | 616,6 | 294,2 |
| „ „ d-Mannonsäure, $C_6H_{10}O_6$ | — | 619,0 | 618,7 | 292,1 |
| „ „ Glykoheptonsäure, $C_7H_{12}O_7$ | — | 726,9 | 726,9 | 347,5 |
| „ „ Glykooctonsäure, $C_8H_{14}O_8$ | — | 837,5 | 837,2 | 400,2 |

Die Verbrennungswärme der Pentosen und Hexosen, und zwar sowohl die der Aldosen als auch jene der Ketosen, ist um etwa 54 Cal. kleiner als die der zugehörigen Alkohole; der Wärmezuwachs bei den entsprechenden Reductionsprocessen ist daher annähernd constant, und dieselben verlaufen sämmtlich exothermisch, es entwickeln z. B. die Reductionen von l-Arabinose zu l-Arabit + 15,3, von d-Glykose zu d-Mannit + 14,8, von d-Galaktose zu Dulcit + 15,0, von d-Fruktose zu d-Mannit + 17,0 Cal. Ebenso ist die Bindung von Krystallwasser stets mit einer Wärmeentwickelung verknüpft, die aber auffälligerweise beinahe unabhängig von der Anzahl der aufgenommenen Molecüle Wasser erscheint: sie beträgt bei der Rhamnose + 6,7, beim Milchzucker + 6,2, bei der Maltose + 10,9 Cal. (für ein Mol.), bei der Trehalose + 4,6 Cal. (für zwei Mol.), bei der Raffinose + 6,8 Cal. (für fünf Mol.). Endlich verläuft auch die Hydrolyse der Di-, Tri- und Polysaccharide exotherm, wie aus den Wärmewerthen der Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ und $C_{18}H_{32}O_{16}$, sowie aus den folgenden, der zur Gruppe $C_6H_{10}O_5$ gehörigen Körper zu ersehen ist:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cellulose . . . . . | 4185,4 | 678,0 | 678,0 | 231,0 |
| Stärke . . . . . . | 4182,5 | 677,5 | 677,5 | 231,5 |
| Inulin . . . . . . | 4133,5 | 686,1 | 686,1 | 240,1 |
| Glykogen . . . . . | 4190,6 | 678,9 | 678,9 | 231,9 |
| Dextran . . . . . | 4112,3 | 666,2 | 666,2 | 242,8 |

Es ergiebt z. B. die Hydrolyse des Rohrzuckers + 3,1, des Milchzuckers + 7,8, der Maltose + 3,3, der Trehalose + 2,5, der Raffinose + 6,5, der Melecitose + 21,9, der Stärke + 3,8, der Cellulose + 4,3, des Inulins + 6,1 Cal.; beim Dextran aber, und ebenso, nach Berthelot und Vieille (A. ph. VI, 10, 461), beim Dextrin, erfolgt die Hydrolyse unter Wärmebindung, von — 7,5 bezw. — 5,8 Cal. (Stohmann und Langbein, a. a. O.; Stohmann, Z. Ph. 6, 334 und 10, 410; J. pr. II, 50, 385).

Die Bildungswärme der Körper der Traubenzuckergruppe ist um etwa 70,4 Cal., also um den Wärmewerth eines Molecüles Wasser, grösser als die der Stärkegruppe, und um etwa $35,2 = \frac{70,4}{2}$ Cal. geringer als die der Rohrzuckergruppe; dieses

Verhältniss entspricht dem auch sonst zwischen Alkoholen und Aethern bestehenden, während das, zwischen Aldehyden und Alkoholen gewöhnliche, auch die Beziehungen zwischen den calorischen Constanten der Substanzen aus der Traubenzucker- und aus der Mannit-Gruppe beherrscht (STOHMANN, J. pr. II, 36, 131).

## III. Ueber die Entstehung der Zuckerarten in der Pflanze.

Die, vom pflanzenphysiologischen, wie vom chemischen Standpunkte gleich wichtige Frage nach dem Ursprunge und der Bildungsweise der Zuckerarten in der Pflanze, ist von einer endgültigen Lösung noch weit entfernt; die Mannigfaltigkeit der zahlreichen und verwickelten Reactionen, die zur Entstehung jener Körperclassen führen, und die Schwierigkeit, die einzelnen Kohlenhydrate zu erkennen und in reinem Zustande abzuscheiden, lassen es begreiflich erscheinen, dass man einem, der experimentellen Aufklärung noch so wenig zugänglichen Gebiete, zumeist nur an der Hand von Hypothesen und Vermuthungen näher zu treten vermag.

Betrachtet man die Assimilation der höheren Pflanzen im Allgemeinen, so zeigt sich dieselbe an eine Reihe von Grundbedingungen geknüpft, die nothwendigerweise erfüllt sein müssen, falls sie überhaupt zu Stande kommen soll. Zum Stattfinden der Assimilation ist nämlich erforderlich:

1) Das Material, Wasser und Kohlensäure. Die Kohlensäure wird als solche unmittelbar aus der Atmosphäre aufgenommen, und kann nicht aus dem Boden resorbirt werden, da sie sich nicht aus einem pflanzlichen Organe in ein anderes überführen lässt (MOLL, L. J. 6, 354; BÖHM, W. 1876, 63); Kohlensäure in Form von Carbonaten und Bicarbonaten, sowie überhaupt Kohlenstoff in Gestalt löslicher Verbindungen, vermögen zwar die Wurzeln, nach Versuchen von GRANDEAU, PETERMANN, DEHÉRAIN, LEPLAY (S. ind. 28, 145), CORENWINDER (C. r. 95, 1361), ACTON (Centr. 90, 168), u. A., unzweifelhaft dem Boden zu entziehen, doch ist die Menge der kohlenstoffhaltigen Substanz, welche auf diesem Wege der Pflanze zuströmt, völlig unerheblich (GIRARD, S. ind. 28, 177 und N. Z. 17, 81).

2. Eine bestimmte, die Verarbeitung dieses Materiales gestattende, und für jede Pflanze genau begrenzte Eigenwärme.

3. Der arbeitende Apparat, d. i. die Chlorophyll-haltige Zelle.

4. Die Energie, welche es vermag, den Gleichgewichtszustand der Wasser- und Kohlensäure-Molecüle, innerhalb derer die chemische Affinität von Wasserstoff und Kohlenstoff zu Sauerstoff vollkommen gesättigt ist, zu stören, und jenen Zustand der Spannung zwischen dem Sauerstoffe und der entstehenden organischen Substanz hervorzurufen, der sein Dasein, z. B. bei der Verbrennung der gebildeten Verbindungen, durch Auftreten in Form von Wärme verräth.

Um jenen Spannungszustand zu schaffen, muss in der Zelle Arbeit geleistet werden, und als Quelle für diese können nur zwei Energieformen in Betracht kommen: Wärme und Licht. Die absolute oder Eigenwärme nun, ist nicht im Stande Arbeit zu leisten, dies vermag vielmehr bekanntlich nur solche Wärme, die in Form von Temperaturdifferenz vorhanden ist; die wirkliche Quelle kann demnach nur die von der Sonne ausgehende strahlende Wärme sein, bezw. das Licht, dessen wenigst brechbare Strahlen, indem sie absorbirt werden, Erwärmung bewirken. Richtiger ist es, nach OSTWALD (Z. Ph. 10, 371), von der strahlenden Energie zu sprechen, da sowohl die Region der eigentlichen (dunklen) Wärmestrahlen des Spectrums, als auch die der specifisch chemisch wirkenden Lichtstrahlen für die Assimilation zwar nicht ganz ohne jede, aber doch ohne irgendwelche entscheidende Bedeutung ist, wie dies schon DRAPER (P. M. 1843, 161), und später MAYER (L. V. 1867, 396; 1869, 207), durch besondere Versuchsreihen bewiesen; auch nach den Untersuchungen von SACHS (A. a. 13, 480), DEHÉRAIN, und DECANDOLLE (Centr. 92 b., 798), beeinflussen im Wesentlichen die ultravioletten Lichtstrahlen bloss die Blüthenbildung, die violetten und blauen die Bewegungsvorgänge (z. B. den Heliotropismus), und nur die gelben die Assimilation. Die hohe Wichtigkeit der Belichtung für jede Assimilation, und insbesondere auch für die Zuckerbildung, ist Gegenstand alter Erfahrungssätze; ebenso ist jedoch ihr Einfluss auch auf experimentellem Wege dargethan. So z. B. ist die, von verschiedenen Pflanzen ausgeschiedene Menge Sauerstoff der Intensität der Belichtung direct proportional (WOLKOFF, Jahrb. f. Bot. 5, 1; VAN TIEGHEM, C. r. 69, 482; PEYRON, C. r. 105, 240), es absorbiren assimilirende Pflanzen mehr Licht als unthätige (DETLEFSEN, Centr. 89 b., 851), und von den Blättern der nämlichen Pflanze assimiliren die in voller · Belichtung entwickelten entsprechend stärker, haben einen höheren Gehalt an Trockensubstanz, und

zeigen eine kräftigere Transpiration (Lamartière, C. r. 115, 368 und 521); auf letzteren Zusammenhang, und auf die hierdurch bedingte wichtige Rolle des Wassergehaltes, wiesen auch Boussingault, Kreusler (L. J. 16, 711), und Dehérain hin, und nach diesem Forscher sind es die Lichtstrahlen ein und derselben Region, die sowohl Assimilation als Wasserverdunstung am meisten fördern. Der Wärmegrad ist für die Assimilation von wesentlichem, aber nicht von Ausschlag-gebendem Einflusse; bemerkenswerth ist es besonders, dass die Curven, welche die Abhängigkeit der Assimilation und der Athmung von der Temperatur darstellen, völlig von einander verschieden sind: beide Erscheinungen kommen erst beim Gefrieren der Pflanze zum vollständigen Stillstande, im Uebrigen ist jedoch ihr Verlauf ein durchaus eigenartiger, und für jede derselben charakteristischer (Kreusler, L. V. 16, 711; 17, 161; 19, 649; Detmer, Bot. 8, 226; 10, 201 und 535; Jumelle, C. r. 112, 1462; Purjewicz, Centr. 93 b., 95).

Aus dem Dargelegten ergiebt sich als das wesentliche Moment bei der Bildung organischer Substanz in der Zelle der Umstand, dass chemische Energie durch Umwandlung strahlender Energie gewonnen wird, während ausserhalb der Zelle organische Substanz nur unter Benutzung bereits vorhandener chemischer Energie erzeugt werden kann; schon Robert Mayer hat diesen Unterschied klar hervorgehoben, und die Möglichkeit einer so endothermen Reaction wie der Kohlensäure-Zerlegung aus der hohen Temperatur der Sonne abgeleitet, — worin ihm in viel späterer Zeit namentlich Pellat (C. r. 107, 34) nachfolgte.

Ueber die Art, in welcher unter Umständen auch geringere Temperaturdifferenzen zwischen der Pflanze und ihrer Umgebung ausgenutzt werden könnten, haben Berthelot und André (C. r. 112, 1237) eine Vorstellung zu geben versucht. Nimmt man an, dass die Pflanzen Verbindungen enthalten, die ähnlich wie das Huminsäure-Hydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise dissociirt werden, so wird die, bei der Hydratbildung frei gewordene Wärme, bei der Abgabe des Hydratwassers wieder aufgenommen werden müssen, was nur auf Kosten der Wärme der Umgebung zu geschehen vermag; falls nun die Bildung und der Zerfall des Hydrates sich wiederholt, — was in Anbetracht secundärer Reactionen (Salzbildung, u. s. f.) sehr wohl denkbar ist —, so würde stets neue Energie von aussen gewonnen und zur Erhaltung innerer pflanzlicher Lebensvorgänge verbraucht werden können.

In welcher Weise sich nun, mit Hülfe der der Zelle zugeführten Energie, die Reduction der Kohlensäure und die Bildung der organischen Substanz vollzieht, darüber schwebt bisher noch völliges Dunkel. Als Träger der Umwandlung wird in der Regel das Chlorophyll betrachtet; da aber die Chemie des Chlorophylls, trotz einer ausserordentlich grossen Zahl einschlägiger Forschungen, noch keinerlei festen Anhaltspunkt gewährt (SCHUNCK und MARCHLEWSKI, A. 278, 329 u. 284, 81), und ferner dem Chlorophyll der nämlichen Pflanze zu verschiedenen Zeiten, und auch zu gleicher Zeit in verschiedenen Organen, keine einheitliche Zusammensetzung zukommt (SACHS und CUBONI, Centr. 85, 582; GAUTIER, C. r. 120, 355; ÉTARD, C. r. 114, 1116; 119, 289; 120, 328), so lassen sich bestimmte Schlüsse bisher nicht ziehen, und secundären Hypothesen ist ein weiter Spielraum gewährt. SACHSSE und einige andere Forscher sehen z. B. das Chlorophyll selbst als erstes Assimilationsproduct an; LINDT (Bot. Ztg. 43, 826) und SCHÜTT (Chz. 13, R. 6) lassen es in einigen Fällen durch Reduction dunklerer, primär gebildeter Farbstoffe entstehen, DETMER und REINKE (Centr. 94 b., 841) es in anderen Fällen durch Oxydation aus helleren, dem Etiolin verwandten Chromogenen hervorgehen; nach PHIPSON (N. 50, 288) und nach PALLADIN (Centr. 91 b., 665) wird das Chlorophyll unter Verbrauch von Kohlenhydraten und Albuminaten gebildet, nach DEHÉRAIN und nach CHRAPOWITZKI (Centr. 88, 185) sind im Gegentheile die Chlorophyllkörner erst der Ort der Synthese dieser beiden Körperclassen, u. s. f., u. s. f.

Dem Chlorophyll, das nach SCHIMPER (Jahrb. f. Bot. 6, 188) ausschliesslich durch Theilung anderer schon vorhandener Chlorophyllkörner entsteht, wird theils eine chemische, theils eine physikalische Wirksamkeit zugeschrieben; keine dieser Seiten darf, wie dies seitens einzelner Forscher geschehen ist, als die allein in Betracht kommende hingestellt, keine aber auch vernachlässigt werden (REINKE, Centr. 84, 404; Bot. Ztg. 42, 1). Nach physikalischer Richtung ist das Chlorophyll wirksam, indem es die Athmung des Protoplasmas regulirt, und dieses vor allzu energischer Oxydation schützt (PRINGSHEIM, Centr. 80, 10; SACHSSE, Centr. 83, 121; WUSTER, B. 21, 1527); ferner wandelt es einen Theil der sogen. chemischen Strahlen im violetten und ultravioletten Theile des Spectrums, in weniger brechbare, von längerer Schwingungsdauer und grösserer Brauchbarkeit zu assimilatorischen Zwecken um, — wobei vielleicht die Fluorescenz seiner

Lösungen eine Rolle spielt (REINKE, Centr. 84, 220; BONNIER und MANGIN, C. r. 102, 123; KNY, Centr. 94 b., 485); endlich scheint es, nach KERNER, solchen Strahlen, die der Assimilation hinderlich sind, den Durchgang zu verwehren. Unbewiesen, und auch unwahrscheinlich ist die Angabe, dass das Chlorophyll Licht-Energie in elektrische Energie umsetze, welche zunächst die Zerlegung des Wassers, und mittelst des so gewonnenen Wasserstoffes an anderer Stelle die der Kohlensäure ermögliche (BALLÒ, B. 17, 10; PUTZ, Centr. 86, 774); dass auch PRINGSHEIM (Centr. 87, 1380) die Kohlensäurezersetzung und die Sauerstoffabgabe an verschiedenen Orten vor sich gehen lässt, kann nicht als Stütze einer derartigen Ansicht angeführt werden, da PRINGSHEIM nicht nur eine räumliche, sondern auch eine zeitliche Trennung beider Processe voraussetzt.

Die chemische Wirkung des Chlorophylls hat viele verschiedene Deutungen erfahren. Zumeist wurde sie analog jener des Hämoglobins construirt; das Chlorophyll sollte durch Reduction in einen Körper übergehen, den HOPPE-SEYLER (H. 3, 343; 4, 203; 5, 75) und TSCHIRCH (B. 16, 2735; Chz. 18, 1515) als mit dem Chlorophyllan, PRINGSHEIM (Centr. 80, 299) als mit dem Hypochlorin, SCHUNCK (B. 25, R. 439) als mit dem Phylloxanthin, REINKE (Ö. 23, 346) und TIMIRJASEFF (C. r. 102, 686) als mit dem Protophyllin identisch oder nahe verwandt bezeichneten; unter dem kräftig reducirenden Einflusse desselben sollten aus Kohlensäure und Wasser Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff hervorgehen, deren erstere man sich zu organischen Stoffen zusammentretend dachte, während der Sauerstoff durch Oxydation das ursprüngliche Chlorophyll wieder herzustellen, und so den Neubeginn des ganzen Vorganges einzuleiten bestimmt war. Zuweilen nahm man auch für den Sauerstoff noch einen besonderen Ueberträger an, entweder das Eisen (HORSFORD, B. 6, 1390; DE VRIES, Centr. 85, 219; BALLÒ, B. 22, 750), oder das Carotin, einen das Chlorophyll häufig begleitenden Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{38}$, der bis 24 Gewichtsprocente Sauerstoff zu absorbiren vermag (IMMENDORF, L. J. 13, 507; ARNAUD, C. r. 109, 911).

Nach MOLL (Chz. 12, R. 32) und HANSEN (Centr. 87, 1270) spielt das Chlorophyll eine derartige Rolle nicht, vielmehr liefert es unmittelbar eine lose Verbindung mit der Kohlensäure, und führt dieselbe so dem assimilirenden Plasma zu. Nach LANGLEY (C. r. 95, 482) und TIMIRJASEFF (C. r. 96, 375; 101, 851) hinwiederum, zerlegt das Chlorophyll die Kohlensäure, indem es zu-

gleich selbst Zersetzung erleidet: seine charakteristischen Absorptionsbande liegen im Orange, dem Orte maximaler Energie des Spectrums, und infolge der Absorption gerade dieser Strahlen, und ihrer Umsetzung in chemische Energie, fallen die Maxima der Energie und der Zersetzung zusammen. REINKE endlich (Centr. 85, 506; Bot. Ztg. 43, 5) sieht das Chlorophyll nur als Ueberträger der Sonnen-Energie auf das mit Kohlensäure beladene Protoplasma an, demnach als einen Sensibilator von ausserordentlich hoher Vollkommenheit. Aus einer Beobachtung von NAGAMATZ (Centr. 87, 163) soll erhellen, dass Sonnenlicht, welches durch ein lebendes Blatt von nur 0,2 mm Stärke gegangen ist, schon keine assimilatorische Kraft mehr besitzt; offenbar liegt jedoch hier ein Irrthum, oder eine unrichtige Deutung der Versuchsergebnisse vor, auch fanden TIMIRJASEFF (C. r. 96, 375 und 109, 379), PFEFFER (P. I, 148, 88), und DETLEFSEN (Centr. 89 b., 851), dass von der gesammten Energie des Lichtes in seltenen Fällen 40 Proc., im Durchschnitte aber nur 20 bis 25 Proc. vom Chlorophyll absorbirt, und bloss 1 bis 1,25 Proc., häufig sogar nur 0,8 Proc. in chemische Arbeit umgewandelt werden.

Ueber die quantitativen Leistungen dieser Arbeit ist nur Weniges bekannt. Nach SACHS (Centr. 83, 945) bildet 1 qm Blattfläche von Helianthus und Cucurbita binnen einer Stunde im Sonnenlichte 1,818 bezw. 1,502 g Stärke, also innerhalb der 15 Stunden eines Sommertages 22,5 bezw. 27,3 g, was für ein ganzes Exemplar dieser Pflanzen 36 bezw. 185 g entspricht; SAPOSCHNIKOFF fand (Bot. 8, 233) für 1 qm Blattfläche der nämlichen Pflanzen, bei ganz heiterem Himmel 0,729 bezw. 0,403 g Stärke in der Stunde, und bei bedecktem Himmel bloss 50 bis 20 Proc. dieser Menge, DETLEFSEN (a. a. O.) 1,5 g und BROOCKS (Ö. 23, 114) 0,721 g. Das Gedeihen ausgebildeter Laubblätter zeigt sich enge mit dieser Assimilations-Thätigkeit verknüpft, und wird geschädigt, sobald Störungen derselben, z. B. durch Mangel an Kohlensäure, entstehen (VÖCHTING, Centr. 92 b., 81); ebenso wird aber die Assimilation auch vermindert oder zum Stillstande gebracht, wenn die rasche und ungestörte Fortleitung der Assimilate gehindert, und dadurch eine Ansammlung derselben veranlasst wird (SAPOSCHNIKOFF, Bot. 8, 233; 11, 391), wie etwa durch Abtrennung der Blätter von der Mutterpflanze. Abgeschnittene Weinblätter z. B. leben unter günstigen Bedingungen in freier Luft und im Sonnenlichte nur noch sechs bis acht Tage weiter, dann aber hört die Assimilation auf, und es sind im qm

Blattfläche 16,4 bis 19,4 g Kohlenhydrate vorhanden, d. i. 23,0 bis 29,7 Proc. der Trockensubstanz; unter sonst gleichen Umständen in einer Atmosphäre von 22,9 Proc. Kohlensäuregehalt verweilend, enthielten jedoch die Blätter für jeden qm Fläche, schon nach 1,5 bis 2 Tagen, 24,5 bis 29,8 g Kohlenhydrate, d. i. 30 bis 35 Proc. der Trockensubstanz.

Da, wie u. A. neuerlich von Jodin (C. r. 102, 767) gegenüber den Angaben REGNARD's (C. r. 101, 1293) festgestellt wurde, das Chlorophyll keinerlei Assimilation zu bewirken vermag, sobald es vom Protoplasma getrennt ist, hat es nicht an Vermuthungen über eine unmittelbare Thätigkeit des letzteren selbst gefehlt, um so mehr, als die Assimilation zweifellos untrennbar mit dem Protoplasma verknüpft ist, und ihre Intensität sich dessen Menge direct proportional erweist (DEHÉRAIN und MAQUENNE, A. a. 1878, 216; PRINGSHEIM, Centr. 87, 1380; WURSTER, B. 21, 1527). Es ist jedoch schwierig, sich über die, dem Protoplasma zukommende Rolle einen bestimmten Begriff zu machen, und mehr als blosse Worterklärungen zu geben; nach DE VRIES (Jahrb. f. Bot. 1884, 383), CRATO (Bot. 10, 250), und WLADIMIROFF (Z. Ph. 7, 529) soll der, in den Pflanzenzellen herrschende Saftdruck von vier bis fünf Atmosphären, nach MENDELEJEFF der, mehrere Atmosphären betragende osmotische Druck, eine Grundbedingung für die Wirksamkeit des Protoplasmas bilden; CRATO (a. a. O.) setzt ferner eine, unter dem Einflusse des Lichtes gesteigerte Molecular-Bewegung des Plasmas voraus, DETMER (Bot. Ztg. 1888, 40) eine continuirliche Dissociation der lebenden Eiweissmolecüle, als der physiologischen Elemente des Plasmas, — die natürlich von einer fortwährenden Neubildung des letzteren begleitet sein muss; WENDT nimmt an (Centr. 93 b., 756), dass das Plasma, welches nach MOLL (Chz. 12, R. 32) die Kohlensäure in Form einer losen Chlorophyll-Verbindung zugeführt erhält, unter dem Einflusse capillarer Attraction Condensationen vermittelt, und STOHMANN glaubt (Biol. 31, 364), dass das Plasma die Kohlensäure oder deren Reductionsproducte zunächst unmittelbar seinen Molecülen anlagere, welche dann weiterhin, infolge verschiedener katalytischer Anstösse, wieder zerfallen, und dabei Kohlenhydrate, Fette, Albuminate, und andere Substanzen abspalten (s. unten). Nach NERNST (Z. Ph. 6, 40) und OSTWALD (Z. Ph. 6, 81) sind in assimilatorischer Hinsicht auch die eigenthümlichen Functionen zu berücksichtigen, die durch den Bau der protoplasmatischen Elemente bedingt sind; wie QUINCKE zeigte (Pogg. II, 35, 629),

besteht nämlich der Protoplasma-Schlauch aus einer sehr dünnen zähflüssigen Membran, die den Zellinhalt in geschlossener Oberfläche umhüllt, und die ein Lösungsmittel für Wasser, nicht aber für die in diesem gelösten Stoffe ist, weshalb sie auch nur dem ersteren, nicht aber den letzteren den Durchgang gestattet; dieses Häutchen hat also alle Eigenschaften einer sogen. Niederschlagsmembran, und eine, von solchen halbdurchlässigen Wänden begrenzte Zelle vermag zu sehr charakteristischen, und unter Umständen auch umkehrbaren Reactionen Veranlassung zu geben. sie kann z. B. unter gegebenen Bedingungen gelöste Substanzen zurückhalten, unter abweichenden Bedingungen, z. B. wenn sie von einer anderen Flüssigkeit bespült wird, sie aber austreten lassen, u. s. w. In dieser Hinsicht sind auch die Reizwirkungen von Wichtigkeit, welche gelöste Substanzen auf das Protoplasma ausüben, und die in auffälliger Weise als sogen. Chemotaxis hervortreten, wenn z. B. Traubenzucker- oder Rohrzucker-Lösung von 0,01 Proc. mit den Sporen von Mucorineen oder verwandten Pilzarten in Berührung kommt (MIYOSHI, Bot. Ztg. 52, 1).

Ueber den Zusammenhang der Athmungs-Thätigkeit des Protoplasmas mit der Assimilation lässt sich zur Zeit ebenfalls noch nichts Bestimmtes aussagen. Nach PRINGSHEIM (a. a. O.) spielen sich in jeder belichteten Zelle gleichzeitig zwei Vorgänge ab, die Reduction der Kohlensäure, und die Athmung; in sauerstoffhaltiger Atmosphäre würde durch zu intensive Belichtung letztere allzu sehr gefördert werden, und damit der Verlust durch die Athmung nicht den Gewinn durch die Assimilation überwiege, muss das Chlorophyll als Regulator eingreifen. Ob das Protoplasma die Kohlensäure direct ausathmet, wie DEHÉRAIN und MÜNTZ annehmen (C. r. 86, 49), oder zunächst ein Zwischenproduct abscheidet, das sich erst an der Luft zu Kohlensäure oxydirt, wie dies MAQUENNE voraussetzt (C. r. 119, 110), ist noch unentschieden; jedenfalls kann aber ein derartiger Umbildungsprocess nur fortdauern, wenn stets eine genügende Menge von Reservestoffen (wesentlich Kohlenhydraten) zur Verfügung steht, deren Beschaffung durch Assimilation erfolgen muss. Diese Function auch wieder gänzlich dem Protoplasma zuzuschreiben, wie dies u. A. LEPLAY, mit Berufung auf das Vorhandensein von Kohlenhydraten in vielen Pilzen, und auf das Verhalten gewisser Spaltpilze gethan hat, geht jedoch nicht an: Die höheren Pilze bilden die Kohlenhydrate nicht aus Kohlensäure, sondern aus anderen, bereits fertigen organischen Nährstoffen, und zwar auf

einem Wege, den man bislang nicht einmal durch Hypothesen zu beleuchten vermag, geschweige denn zu Analogieschlüssen zu benutzen das Recht hat; zwischen den Lebenserscheinungen der höheren chlorophyllhaltigen Gewächse und der fraglichen Spaltpilze besteht jedoch überhaupt keine Vergleichbarkeit mehr, da diese, auf uns gänzlich unbekannte Weise eine vollständige Synthese organischer Substanz, und zwar unter Umständen auch ganz unabhängig vom Sonnenlichte, zu vollziehen vermögen, wie das für Nitromonas und verwandte Arten HUEPPE (Centr. 87, 1512), HUEPPE u. HERÄUS (Centr. 90 b., 111), LÖW (Bot. Centr. 12, 222), GODLEWSKI (B. 26, R. 527), LEONE und MAGNANINI (B. 24, R. 674), sowie WINOGRADSKY (Centr. 90 b., 110), und für die sogenannten Purpurbacterien ENGELMANN (Centr. 89, 80; Pf. 57, 375) erwiesen haben.

Die erwähnten Beziehungen zwischen den, durch Assimilation gebildeten Reservestoffen, und den Athmungs-Erscheinungen, treten besonders deutlich bei einem von MÜLLER-THURGAU (L. J. 1882, 750) erforschten Vorgange zu Tage: der Zuckerbildung beim Erfrieren, hauptsächlich bekannt als „Süsswerden“ der Kartoffeln bei anhaltend tiefer Temperatur. Das Süsswerden ist nämlich keineswegs eine Folge des Erfrierens, sondern eine solche des vorangehenden längeren Verweilens in der Kälte (0 bis —3°); dieses setzt die Lebensvorgänge, und namentlich die Athmung des Protoplasmas stark herab, so dass der, aus der Stärke entstehende Zucker nicht mehr verbraucht werden kann, sondern sich anzuhäufen beginnt, um so mehr als zugleich auch die Fähigkeit des Protoplasmas, den nicht zur Deckung des Athmungsverlustes nöthigen Zucker in Stärke zurückzuverwandeln, bedeutend geschwächt erscheint. Bringt man daher bei 0° süss gewordene Kartoffeln in einen 20° warmen Raum, so verschwindet mit wieder auflebender Athmung auch der Zucker, und zwar sowohl der neugebildete, als auch der schon angehäufte. Dass Kartoffeln, die im Lichte keimen, keinen, solche die im Dunklen keimen, vielen Traubenzucker enthalten (DETMER, Bot. 11, 149), und dass Kartoffeln während der Ruheperiode Traubenzucker bilden, der erst beim Austreiben wieder verschwindet (WIESNER, Ö. 18, 409), beruht gleichfalls auf einer Herabsetzung der Athmung; bewirkt man eine solche, z. B. durch tiefe Temperatur, künstlich, so werden auch Hanfkeimlinge, Weinblätter, u. s. f., zuckerhaltig, die, unter normalen Bedingungen gewachsen, keinen oder fast keinen Zucker führen.

Aus der Thatsache, dass die chlorophyllhaltige Zelle Kohlensäure und Wasser in synthetischer Weise zu Kohlenhydraten umzubilden vermag, darf jedoch nicht gefolgert werden, dass sie ausschliesslich die durch Assimilation gewonnene organische Substanz zu verwerthen im Stande ist. Schon Böhm (Centr. 83, 317) hat darauf aufmerksam gemacht, dass z. B. entstärkte etiolirte Blätter, auf Zuckerlösung gelegt, oder in sie eingetaucht, auch aus der eingewanderten organischen Substanz Stärke bilden, und zwar in einer, der Concentration der Lösung proportionalen Menge, welche aber unter Umständen den nämlichen Betrag erreichen kann, der bei normaler Vegetation vorhanden ist. Laurent (Bot. Ztg. 1886, 151) fand dies bestätigt, und beobachtete, dass die Blätter mancher Pflanzen bloss eine einzige (meist die natürlich in ihnen vorhandene) Zuckerart, und auch diese nur in beschränktem Maasse aufnahmen, die anderer Pflanzen aber verschiedene Zucker oder verwandte organische Stoffe, und zwar in bedeutender Menge; nach Saposchnikoff (Bot. 9, 293) bilden z. B. abgeschnittene Blätter von Rubes und Vitis, auf Zuckerlösung von 2 bis 8 Proc. gelegt, bis zum zehnten Tage Stärke, und wenn dieser Vorgang, infolge mangelnder Wegschaffung der Assimilate, zum Stillstande kommt, enthalten sie im qm Blattfläche 11 bis 19 g Kohlenhydrate (hauptsächlich Stärke), d. i. 17 bis 27,5 Proc. der Trockensubstanz.

In umfassender Weise untersuchten Böhm (Bot. Ztg. 1883, 50), Laurent (a. a. O.), Meyer (Bot. Ztg. 1886, 280; N. Z. 17, 153), Monteverde (A. a. 19, 444), Phipson (N. 50, 288), und Bokorny (L. V. 36, 229; Chz. 18, 21) dieses Verhalten, indem sie entstärkte niedere und höhere chlorophyllhaltige Pflanzen bezw. Blätter, bei Lichtzutritt und unter Kohlensäureausschluss 10 bis 20 Tage bei 15 bis 20° C. auf Lösungen vegetiren liessen, die 5 bis 10 Proc. Zuckerarten oder diesen nahestehender Stoffe, und 0,2 bis 0,05 Proc. der verschiedensten anderen Substanzen enthielten, wobei Säuren mit Kalkwasser, Basen mit Schwefelsäure neutralisirt wurden. Spirogyren und Algen bildeten hierbei Stärke aus folgenden, in 0,2- bis 0,05procentiger Lösung dargereichten Körpern: Rohrzucker, Traubenzucker, Glycerin, Glykol, Methylalkohol, Methylal, Acetessigester, formaldehyd-schweflige Säure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Milchsäure, Glyoxalsäure, Asparaginsäure, Harnstoff, Glycocoll, Leucin, Kreatin, Hydantoïn, Urethan, Trimethylamin, Pepton, und Phenol; als nicht

assimilirbar erwiesen sich: Alkohol (?), Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Amylalkohol, Trimethylcarbinol, Erythrit, Chinasäure, Phenylessigsäure, Anilin, Pyridin, und Indol. Für die Blätter einer grossen Anzahl Phanerogamen zeigten sich als brauchbares, zur Umwandlung in Stärke geeignetes Nährmaterial: Traubenzucker und Fruchtzucker, besonders letzterer, der nach VOIT (Biol. 28, 290) zuweilen selbst im Dunklen kräftig resorbirt wird; Galaktose, jedoch nur für einige Sileneen und für Kartoffeltriebe; Maltose, besonders für Dahlia, weniger für andere Pflanzen, gar nicht für Beta vulgaris und Syringa vulgaris; Rohrzucker, theils mit, theils ohne vorherige Inversion (letzteres z. B. für Beta vulgaris), und für erwachsene Blätter von Astragäa und Nicotiana auch im Dunklen (SAPOSCHNIKOFF, Bot. 7, 258); Milchzucker, ebenso wie Galaktose; Mannit, besonders für die an Mannit reichen Oleaceen; Dulcit, jedoch nur für Evonymus europaeus, der stets Dulcit enthält; Glycerin, fast stets in reichlicher Weise (ACTON, Centr. 90, 168); Methylalkohol und Methylal, besonders für Bohnenpflanzen; Inulin (ACTON, a. a. O.). Von keiner höheren Pflanze wurden hingegen aufgenommen: Raffinose; Erythrit; Inosit; Formose (WEHMER, B. 20, 2614), die nach LÖW (B. 20, 3039) jedoch ein gutes Nährmaterial für manche Schimmelpilze abgiebt; Trioxymethylen (?); Glykogen; Dextrin; Aldehyd, Acroleïn und Lävulinsäure (ACTON, a. a. O.); Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure und Gerbsäure; die widersprechenden Angaben STUTZER's (Bot. Ztg. 1877, 232; B. 9, 1395) betreffs einiger dieser Säuren sind nach BOKORNY (a. a. O.) irrig, da die Gegenwart zersetzender Spaltpilze, wie sie SCHMÖGER (B. 12, 753), KÖNIG (B. 14, 211), und schon früher PASTEUR und BÉCHAMP beobachteten, nicht ausgeschlossen war.

Die Frage inwieweit bei diesen Umwandlungs-Erscheinungen das Chlorophyll, und inwieweit das Protoplasma betheiligt sei, lässt sich auch an dieser Stelle nicht beantworten, doch ist es nicht ausgeschlossen, dass auch das Protoplasma eine Rolle spiele, da BROWN und MORRIS (N. 61, 201) gezeigt haben, dass sich z. B. der Embryo der Gerste von Traubenzucker, Fruchtzucker, Galaktose, Rohrzucker, Maltose, Raffinose, und Glycerin (nicht aber von Milchzucker und Mannit) unmittelbar zu ernähren vermöge. Nach BÖHM (Centr. 89, 526) sind übrigens alle Versuche in der angedeuteten Richtung, und namentlich was die Stärkebildung in entstärkten Blättern anbelangt, mit grösster Vorsicht zu deuten, denn bei günstigen Concentrations-Verhält-

nissen kann sich, auch in kohlensäurefreier Atmosphäre, in den Chlorophyllkörnern aus Traubenzucker Stärke rückbilden und abscheiden, es liegt also stets die **Möglichkeit** vor, dass die einwandernde organische Substanz nur Concentrations-ändernd gewirkt habe; ist dieselbe im Allgemeinen auch nicht gross (BOKORNY, L. V. 36, 229), so darf sie doch keinesfalls unberücksichtigt bleiben.

Die, in der assimilirenden chlorophyllhaltigen Zelle **primär entstehende complicirtere Verbindung** wird, wie im Vorstehenden bereits mehrfach angedeutet wurde, zumeist für ein **Kohlenhydrat** erklärt. Zu Gunsten dieser Ansicht sprechen vor Allem die Untersuchungen BOUSSINGAULT's (C. r. 53, 862) u. HOLLE's („Flora" 1877, 118), denen zufolge die Volumina der eingetretenen Kohlensäure und des ausgeschiedenen Sauerstoffes gleich sind, was nur bei Bildung eines Kohlenhydrates möglich ist; auch stimmen, nach RODEWALD (Centr. 88, 451 und 1487), die Verhältnisse des Wärmeumsatzes gut mit ihr überein. Sie zu verallgemeinern ist jedoch trotzdem, wie SACHSSE (Centr. 83, 121), sowie BONNIER und MANGIN ausführen (C. r. 100, 1303 und 1519), nicht ohne Weiteres zulässig, denn da zugleich mit der Assimilation, welche Kohlensäure zersetzt und Sauerstoff abscheidet, auch die Athmung verläuft, bei der Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure abgegeben wird, so ist, falls nicht beide Reactionen genau parallel verlaufen, offenbar nur ihre Differenz der Messung zugänglich. Zudem weicht wieder, bei der Athmung selbst, das Verhältniss der Volumina Sauerstoff und Kohlenstoff häufig in ziemlich weiten Grenzen vom Werthe 1 ab, theils unter dem Einflusse physikalischer, theils unter jenem chemischer Ursachen (DEHÉRAIN und MAQUENNE, C. r. 100, 1234; SCHLÖSING, C. r. 100, 1236; C. r. 115, 1017; C. r. 117, 756 und 818; BERTHELOT und ANDRÉ, C. r. 101, 24 und A. ch. VI, 10, 85; DEHÉRAIN, C. r. 101, 887 und 1020; PEYRON, C. r. 105, 385; RODEWALD, Centr. 88, 1487); insbesondere wirkt, nach BERTHELOT, DEHÉRAIN und MOISSAN (C. r. 78, 1112), und MANGIN (C. r. 109, 716), noch die Bildung und Zersetzung der Carbonate und Bicarbonate verwickelnd, sowie die Anhäufung und die mehr oder minder unvollständige Verbrennung von Pflanzensäuren und Fetten, die oft complicirte, schwer zu deutende Erscheinungen bedingt, z. B. die gleichzeitige Abgabe von Kohlensäure und Sauerstoff, die AUBERT (C. r. 112, 674) bei der Vegetation gewisser Cacteen in intensivem Sonnenlichte und bei 35 bis 38° Wärme beobachtete. Die

Volum-Verhältnisse zwischen Kohlensäure und Sauerstoff allein, berechtigen demnach jedenfalls nicht zu dem allgemeinen Schlusse, dass das primäre Assimilationsproduct stets ein Kohlenhydrat sei; ein solcher widerspräche auch der Erfahrung, die in zahlreichen Fällen, und zwar sowohl bei höheren Pflanzen, z. B. bei vielen Musaceen (SACHSSE, Centr. 83, 121) und Cacteen (BRIOSI, Bot. Ztg. 1873, 528), als auch bei niedrigeren, z. B. bei vielen Algen (HANSEN, Centr. 94 b., 481), die anfängliche Bildung von Oelen oder Fetten mit grösster Wahrscheinlichkeit festzustellen vermochte. Die Frage, wie man sich unter diesen Umständen die weitere Bildung der Kohlenhydrate aus den Fetten vorzustellen habe, kann allerdings bisher nicht mit Bestimmtheit beantwortet werden; den nämlichen Uebergang der Oele und Fette in Stärke und Zucker, wie er z. B. nach BOUSSINGAULT (C. r. 58, 917), sowie nach GODLEWSKI und LASKOWSKI (A. a. 1, 49), und nach SABLON (C. r. 119, 610), beim Reifen vieler ölhaltiger Samen, der Maiskörner, u. s. f., stattfindet, erklären MÜNTZ (A. ch. 1871, 481) und LÖW (B. 23, 865) durch primären Zerfall der Neutralfette in Glycerin und Fettsäuren, und durch gleichzeitige partielle Reduction bezw. Oxydation dieser Spaltungsproducte, welche aus dem Glycerin Zuckerarten, und aus den Fettsäuren Pflanzensäuren ergiebt. Umgekehrt lässt sich, nach FISCHER (N. Z. 33, 182), auch die Umwandlung von Kohlenhydraten in Fette, für die das Reifen oder Nachreifen der Oliven, sowie des Raps- und des Pfingstrosen-Samens besonders lehrreiche Beispiele bietet, mittelst der Annahme deuten, dass das Glycerin durch Spaltung des Zuckermolecüles, und dass die verschiedenen Fettsäuren, z. B. die Stearinsäure und Oelsäure, bezw. die Palmitinsäure, durch Condensation je dreier Molecüle Hexosen, bezw. je zweier Molecüle Pentosen mit einem Hexosen-Molecüle, unter darauf folgender Reduction des durch Condensation entstandenen Complexes, und unter Wanderung von Sauerstoff, gebildet werden.

Ueber die nähere Beschaffenheit des ersten Assimilationsproductes sind jedoch auch jene Forscher noch verschiedener Ansicht, die voraussetzen, dass es überhaupt ein einziges primäres Assimilationsproduct gebe, — was vielfach, z. B. von BRUNNER u. CHUARD (B. 19, 606), LEPLAY (Bl. Ass. 74), u. A., und wohl mit Recht, bestritten wird —, und dass dieses Product stets ein Kohlenhydrat sei. SACHS (Bot. Ztg. 1862, 44), sowie NÄGELI u. CRAMER, bezeichneten als solches die Stärke, die nach SCHIMPER (Bot. Ztg. 1885, 47) von den sogen. Plastiden, eiweissreichen, in

das Plasma eingebetteten, aber nicht aus diesem hervorgehenden Gebilden abgeschieden wird, während EBERDT (Centr. 92, 320) sie unmittelbar aus dem Plasma selbst hervorgehen lässt. Bedenkt man jedoch, dass die Stärke eine sehr grosse Molecularformel hat, nach O'SULLIVAN (S. 14, 141) $C_{18}H_{30}O_{15}$, nach PFEIFFER und TOLLENS (Z. 31, 833) $C_{24}H_{40}O_{20}$, nach NÄGELI und SACHSSE (Centr. 80, 732) $C_{36}H_{62}O_{31}$, nach MUSCULUS und GRUBER (Bl. II. 30, 69) $C_{60}H_{100}O_{50}$, nach BROWN und HERON (A. 199, 242) $C_{120}H_{200}O_{100}$. nach BROWN und MORRIS (A. 231, 125) $C_{180}H_{300}O_{150}$, und nach SABANEJEFF (Z. Ph. 9, 89) eine noch sechs- bis siebenmal höhere. so ist die primäre Bildung einer so complicirten Substanz wenig wahrscheinlich, und die Annahme liegt nahe, dass die Stärke nur der erste sichtbare Reservestoff sei, nicht aber das erste Assimilationsproduct. Dieses sehen SCHIMPER (Bot. Ztg. 1885, 47), DEHÉRAIN, GRÜSS (Chz. 19, R. 71), u. A., als einen Zucker $C_6H_{12}O_6$, vorzugsweise als Traubenzucker, an, und glauben, dass der Zucker, ähnlich wie dies schon SACHS, sowie später PAGNOUL (C. r. 110, 471) und MEYER (Bot. Ztg. 1885, 27) in einzelnen Fällen nachwiesen (z. B. an der Küchenzwiebel, am Porrée, an Asclepias cornuti, und an den Rübenblättern), stets primär auftrete, und sich erst dann in Form von Stärke abscheide, wenn seine Lösung eine gewisse, je nach den Umständen verschiedene, oft aber sehr hohe Concentration erreicht habe. Diese Anschauung setzt die Möglichkeit fortwährender, und unter den mannigfaltigsten Bedingungen erfolgender Uebergänge von Zuckerarten in Stärke und umgekehrt voraus, deren Annahme auch in der That zur Deutung vieler der wichtigsten Vorgänge pflanzlichen Lebens unentbehrlich ist. Die bekannten Wanderungen der Stärke aus den Blättern, entlang den Leitscheiden der Nerven in Stamm oder Wurzeln, sowie ähnliche Erscheinungen, die sich häufig auch quantitativ genau verfolgen lassen, sind z. B. nach SACHS (Centr. 83, 945), SCHIMPER (a. a. O.), u. A., nur erklärbar, falls die Stärke in eine lösliche diffusionsfähige Zuckerart übergehen, und aus dieser auch wieder rückgebildet werden kann. Solche Umformungen erfolgen nach BÖHM (Centr. 93, 362), sowie nach WORTMANN (Bot. Ztg. 48, 58; Centr. 90 b., 821 und 92, 633), unter dem unmittelbaren Einflusse des Protoplasmas, und zwar auch bei völliger Abwesenheit diastatischer Enzyme; nach DEHÉRAIN verflüssigt das Protoplasma die Stärke zu löslichem Zucker, dessen Anhäufung in der Nähe des Plasmas diese Reaction bald verzögert und zum Stillstande bringt, während seine Aufspeicherung

an entfernter Stelle das Plasma veranlasst, ihn in Stärke zurückzuverwandeln, — wobei angeblich die gleichzeitige Gegenwart colloidaler Substanzen, z. B. der Pektinstoffe, von besonderem Einflusse ist (Brasse, A. a. 12, 305). Hingegen schreiben Brown und Morris (S. 53, 604) dem Protoplasma nur im Anfangsstadium der Umwandlung eine geringe Einwirkung zu, und Jentys (Centr. 93 b., 890) hält selbst diese für fraglich; das active Agens für die Lösung und Translocation der Stärke soll vielmehr stets eines jener diastatischen Enzyme sein, die in Blättern, Blüthen, Geweben, Säften, und Früchten der verschiedensten Pflanzen bereits von zahlreichen Forschern nachgewiesen wurden, z. B. von Buignet (C. r. 51, 894), Béchamp (C. r. 59, 469; Bl. III, 9, 45), Gorup-Besanez (B. 7, 1478; 8, 1510), Kosmann (Bl. II, 27, 251), Stingl und Morawski (M. 7, 183), Reinitzer (H. 14, 452), Krauch (L. V. 23, 77), Hilger (Centr. 93 b., 695), Wood und Wilcox (Centr. 93 b., 214), Brasse (C. r. 99, 878; 100, 454), Grüss (Bot. 13, 2), u. s. f. Lufttrockene Blätter enthalten z. B. nach Brown und Morris (S. 53, 604; Chz. 17, 654) fast stets viel mehr Diastase, als zur Hydrolyse ihres gesammten Stärkegehaltes nothwendig ist, und die Ursache der in dieser Hinsicht zuweilen abweichenden, ja ganz widersprechenden Beobachtungen, dürfte darin liegen, dass die diastatischen Enzyme häufig in Wasser unlöslich, also nicht extrahirbar sind (Jentys, a. a. O.), und dass sie zuweilen keine Wanderungsfähigkeit besitzen, also nur unmittelbar am Orte ihrer Wirksamkeit nachgewiesen werden können (Krabbe, Centr. 90 b., 395), — während allerdings in anderen Fällen, z. B. beim Blutungssafte der Birke, eine Bewegung der Diastasen im pflanzlichen Gewebe zweifellos feststeht (Grüss. Bot. 13, 2). Menge und Kraft der Diastasen variiren auch, nach Brown u. Morris, bedeutend, und pflegen meist dann am grössten zu sein, wenn nur relativ wenige Stärke vorhanden ist; Blattdiastase hydrolysirt die Stärke in vielen Fällen nicht zu Traubenzucker, sondern zu Maltose. die z. B. aus den Blättern von Tropaeolum majus in Substanz abgeschieden werden kann, und direct als Athmungsmaterial verbraucht wird. Da übrigens die Diastase stets genau dem vorhandenen Bedürfnisse gemäss secernirt wird, und die Verzuckerung der Stärke genau ihrer Menge entsprechend erfolgt (Prunet, C. r. 115, 751; Grüss, a. a. O.), so führt auch die Annahme einer Hydrolyse durch diastatische Enzyme schliesslich doch wieder zur Anerkennung einer, mindestens regulatorischen Wirkung oder Mitwirkung des Protoplasmas zurück; ohne

eine solche wäre insbesondere auch die Abscheidung des in den Säften gelösten Zuckers als Stärke kaum erklärbar, um so mehr als dieser Vorgang den Aufwand einer erheblichen Energie- bezw. Wärmemenge erfordert, nämlich derselben, die bei der Hydrolyse der Stärke zu Glykose frei wird, d. i. 3,8 Cal. für 1 Mol. (BONNIER, C. r. 102, 448).

Weder für Stärke, noch für einen Zucker $C_6H_{12}O_6$, wollen BUIGNET (A. ch. III, 61, 233), BÖHM (Centr. 83, 317), sowie BROWN und MORRIS (a. a. O.), das erste Assimilationsproduct bezw. den ersten Reservestoff angesehen wissen; sie sind vielmehr der Meinung, dass als primäre Substanz Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ entstehe, der im Zellsafte oft bis zu hoher Concentration angehäuft, jedoch nur zum kleinsten Theile, und nur ausnahmsweise wieder in Form von Stärke abgeschieden werde, nämlich lediglich dann, wenn die Bildung von Kohlenhydraten den herrschenden Bedarf übersteige. Späterhin werde dann die Stärke sowie der Rohrzucker hydrolysirt, und die Maltose nebst der Glykose in erster Linie zu Zwecken der Athmung und Gewebeneubildung verbraucht, so dass die Fruktose zeitweilig vorherrschen könne; auch wandern die gelösten Zucker in andere pflanzliche Organe, und werden dort zu Stärke zurückgebildet.

Den Theorien, die Glykose oder Rohrzucker primär entstehen, und die Stärke durch Umbildung eingewanderter Monosaccharide zur Abscheidung gelangen zu lassen, entsteht indessen nach DETMER eine Schwierigkeit in der Thatsache, dass der Traubenzucker zwar die Cellulosemembran der Zellen passiren kann, nicht aber deren Hautschicht, das sogen. Hyaloplasma, so dass eine Ueberführung von Zelle zu Zelle auf rein osmotischem Wege nicht denkbar ist; man muss daher entweder ein (noch unbekanntes) zwischen Stärke und Glykose stehendes, intermediäres Product annehmen, oder voraussetzen, dass der Traubenzucker nicht als solcher wandert, sondern in Gestalt leichter translocirbarer Verbindungen. Als solche haben bereits ROCHLEDER, SACHS, BUIGNET (A. ch. III, 61, 233), BRUNNER und CHUARD (B. 19, 606), und andere Forscher, die Glykoside angesehen, insbesondere die der Gerbsäuren. KRAUS (Centr. 89, 435), WESTERMEYER (Centr. 87, 587), und REINITZER (Bot. 7, 187) konnten allerdings den, in belichteten Blättern entstehenden Gerbstoffen, keine einheitliche Rolle, ja überhaupt keinen nachweisbaren Zusammenhang mit den Kohlenhydraten zusprechen; nach MOELLER (Bot. 7, 187) und MÜLLER (Bot. Centr. 9, 267) sind aber Gerb-

stoffe und Kohlenhydrate stets zugleich in den assimilirenden Zellen und den Ableitungsgeweben nachweisbar, und Gerbstoffe treten in erhöhter Menge vorübergehend stets da auf, wo viele Stärke umzusetzen, abzulagern, und zu transportiren ist, so dass die Annahme, die Kohlenhydrate wanderten als Gerbstoff-Verbindungen, nicht ohne Weiteres abzuweisen ist. Nach BÜSGEN (Centr. 90, 397; 94, 283) können Gerbstoffe sogar aus Glykose entstehen, denn Blätter, die man fünf bis sechs Tage im Dunkeln auf einer zehnprocentigen Traubenzuckerlösung verweilen lässt, nehmen an Gerbsäuregehalt bedeutend zu; nach WAAGE (Centr. 90 b., 1017), der diese Erscheinung ebenfalls beobachtete, bilden die Blätter zunächst, und zwar nur im Zellsafte, an Stellen erhöhter Lebensthätigkeit, aus dem Traubenzucker unter Wasserabspaltung Phloroglucin, welches dann weiterhin unter Aufnahme von Kohlensäure, Carbonsäuren liefert, die durch neuerliche Deshydratation in Gerbsäure übergehen. Beziehungen zwischen Glykose, Phloroglucin, Gerbstoffen, und den Cyclosen, haben übrigens schon HAZURA und BENEDIKT (M. 6, 702), sowie später DEHÉRAIN und CRATO (Bot. 10, 250) angenommen, ja letztere Forscher sind sogar geneigt, die Cyclosen, und hauptsächlich den Inosit, als primäre Producte zu betrachten, und aus ihnen einerseits, durch Sprengung des Ringes, die Zucker $C_6H_{12}O_6$, und andererseits durch weitere Condensationen die Gerbstoffe, Harze und aromatischen Substanzen hervorgehen zu lassen. Es muss jedoch erwähnt werden, dass in zahlreichen Fällen der Anhäufung von Gerbstoffen keineswegs eine entsprechende Verminderung der Kohlenhydrate parallel geht, so z. B. enthält die Trockensubstanz reifer Galläpfel auf je 1 Thl. Gerbsäure doppelt so viel Zucker, als jene unreifer (KOCH, A. ph. 233, 48).

Mag man aber nun Stärke, Traubenzucker, oder Rohrzucker als ersten sichtbaren Reservestoff betrachten, so erhebt sich sofort, in stets gleicher Weise, die weitere Frage, wie man sich denn die Synthese dieser Körper aus Kohlensäure und Wasser des Näheren vorzustellen habe. BAEYER (B. 3, 63) nahm an, die Kohlensäure werde zunächst in Sauerstoff und Kohlenoxyd gespalten, der Sauerstoff entweiche frei, das Kohlenoxyd aber erfahre anfänglich Bindung an das Chlorophyll (ähnlich wie im Blute an das Hämoglobin), sodann wieder Abspaltung, und schliesslich weitere Reduction; dieselbe Ansicht, die auch mit der bereits oben erwähnten von TIMIRJASEFF und KRAUS verwandt ist, vertraten WURTZ (B. 5, 534) sowie REINKE (B. 14,

2144), der auf ihre Uebereinstimmung mit den Gesetzen des Gasaustausches aufmerksam machte, d. i. auf die Ausscheidung je eines Molecüles Sauerstoff für jedes Molecül zersetzter Kohlensäure. Zu analogen Schlüssen wurde ferner ERLENMEYER geführt (B. 10, 634), ausgehend von der Zersetzung der Milchsäure, bezw. Glykolsäure, zu Ameisensäure und Aethyl- bezw. Methyl-Aldehyd; denn in analoger Weise muss der Zerfall des ersten Gliedes dieser Reihe von Säuren, d. i. des Kohlensäurehydrates $H_2CO_3$, Ameisensäure und Wasserstoffsuperoxyd ergeben. Ein Kohlensäurehydrat $H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$, — das nicht identisch mit dem Hydrate $CO_2 + 6H_2O$ von VILLARD (C. r. 119, 368) sein kann, — stellte WROBLEWSKI unter Druck dar (P. II. 17, 103), und nach BALLÒ findet es sich in Kohlensäure-haltigen Wässern (B. 15, 3003; 17, 673), was jedoch LIEBEN (M. 16, 211) bezweifelt; dafür, dass es auch in Pflanzensäften vorhanden ist, sprechen nach DEHÉRAIN und MAQUENNE (A. a. 12, 526) und nach KREUSLER (A. a. 14, 89) die Thatsachen, dass die Blätter desto mehr Kohlensäure absorbiren, je höher ihr Wassergehalt und je lebhafter ihre Wassercirculation ist, und dass sie häufig weit mehr Kohlensäure enthalten, als dem Lösungsvermögen des in ihnen gegenwärtigen Wassers entspricht; allerdings darf hiergegen die grosse Leichtigkeit nicht übersehen werden, mit der nach PRATESI (G. 22, 493) gerade die Kohlensäure übersättigte Lösungen bildet.

Wasserstoffsuperoxyd glaubten in vereinzelten Fällen bereits SCHÖNBEIN, GRIESSMAYER (B. 9, 835) und CLERMONT (C. r. 80, 1591), im Pflanzenreiche nachgewiesen zu haben, die Behauptung seiner allgemeinen Verbreitung in Blüthen, Blumen- und Laubblättern, Samen, Secreten, und Zellsäften, stellte jedoch erst WURSTER auf (B. 20, 1039, 2936, 2939; 21, 923, 1526; 22, 1908). Die von ihm benutzten Kennzeichen, Bläuung von Tetramethyl-p-Phenylendiamin, und Reduction von Silberlösung, sind jedoch unzureichend, da die erstere ebenso schon von Spuren Chinonartiger Körper, und die letztere von lebendem Eiweisse hervorgerufen wird (BOKORNY, B. 21, 1100 und 1848; LÖW, Chz. 12, 970 und B. 22, R. 146); andere zuverlässige Reagentien sind aber bisher auch nicht bekannt (BACH, C. r. 119, 286), oder, wie BACH's Oxalsäure-haltige Anilin-Dichromat-Lösung, noch nicht genügend geprüft (C. r. 119, 1218), so dass selbst die nur vorübergehende Bildung von blossen Spuren Wasserstoffsuperoxyd gegenwärtig nicht für sicher bewiesen gelten kann. BERTHELOT.

der schon früher zum nämlichen Schlusse kam, erklärte die Schwierigkeit der Auffindung des Wasserstoffsuperoxydes durch die grosse Unbeständigkeit dieses Körpers, bei dessen Zerfall der locker gebundene Sauerstoff als Ozon auftrete, und daher den Zellinhalt häufig lebhaft ozonisirend erscheinen lasse; auch SCHÖNBEIN, TRAUBE, HOPPE-SEYLER, und REINKE (Bot. Ztg. 1883, 65) glaubten Ozon in Pflanzensäften beobachtet zu haben, desgleichen WURSTER (B. 19, 3198 und 3213), der dessen Function auch mit Hinweis auf TYNDALL's Entdeckung, dass Ozon unter verschiedenen Umständen 30- bis 139mal mehr Lichtstrahlen zu absorbiren vermöge als gewöhnlicher Sauerstoff, zu erklären versuchte. Neuere Forschungen, namentlich von PFEFFER (Bot. 7, 82), haben aber gezeigt, dass auch Ozon in Pflanzensäften nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden kann; wird also Wasserstoffsuperoxyd überhaupt gebildet, so muss es jedenfalls sofort wieder zerstört oder verbraucht werden, und dies wäre auch schon deshalb erforderlich, weil es bereits in äusserst geringen Mengen das Leben der pflanzlichen Zellen schädigt, ja tödtet (Löw, a. a. O.).

Ameisensäure ist in grösserem Maassstabe nur selten im Pflanzenreiche aufgefunden worden, z. B. von ASCHOFF (A. ch. II, 40, 274) in den Nadeln von Pinus abies, von DÖBEREINER (SCHWEIGGER's Journ. 63, 368) in einigen Crassulaceen, von GORUP-BESANEZ (A. 72, 267) in den Brennnesseln, den Tamarinden- und Sapindus-Früchten, und von KHOUDABACHIAN (Centr. 93, 183) in Weintrauben und Rosinen; kleine Mengen derselben sind jedoch nach REINKE (B. 14, 2144), BERGMANN (Centr. 83, 184), und MAQUENNE (A. a. 12, 113), im Protoplasma höherer, und auch niederer Pflanzen, ganz allgemein verbreitet, und bedingen nach HARTLEY (N. 62, 280) häufig sogar gewisse Absorptionsreifen im Spectrum der Zellsäfte (?).

Nach BAEYER's Theorie, die durch die Gleichung $CO_2 + H_2O = H.COH + O_2$ versinnlicht wird, ist als erstes Reductionsproduct der Kohlensäure nicht die Ameisensäure selbst zu betrachten, sondern ihr Aldehyd, der Formaldehyd. Schon BERTHELOT machte 1860 darauf aufmerksam, dass die Condensation desselben gemäss der Formel $6(CH_2O) = C_6H_{12}O_6$, unmittelbar zu Körpern der Traubenzuckergruppe führe, zeigte später, dass die thermischen Daten die Reaction $6(CO + H_2) = 6(CH_2O) = C_6H_{12}O_6$ als möglich erscheinen lassen, und stellte die Vermuthung auf, die Pflanzen könnten aus einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnisse $(CO + H_2)$ Kohlen-

stoff assimiliren, — die jedoch durch Versuche von Stutzer (B. 9, 1570) und Just (Centr. 82, 642) als unzutreffend erwiesen wurde. Bezüglich der eigentlichen Entstehung des Formaldehydes aus der Kohlensäure sind übrigens nicht alle Forscher der einfachen Erklärung Baeyer's beigetreten. Einige setzen Reduction primär gebildeter Ameisensäure voraus, die z. B. Phipson (N. 50, 37) nach der Gleichung $CO_2 + H_2O_2 = O_2 + H.COOH$ entstanden denkt, und Maumené aus der Kohlensäure unter dem Einflusse der gleichzeitigen Wasserzersetzung hervorgehen lässt (offenbar nach Analogie einer Angabe von Royer, Z. ch. 1870, 318, der Ameisensäure erhielt, als er in Wasser während der Elektrolyse Kohlensäure einführte), während sie Leplay aus dem hypothetischen Hydrate $CH(OH)_3$ ableitet, das gemäss der Gleichung $CH(OH)_3 = H_2O + H.COOH$ zerfallen soll. Dehérain nimmt (vielleicht einer Behauptung Brodie's, A. 174, 284 gemäss) an, die Kohlensäure ergebe zunächst Kohlenoxyd, und dieses vereinige sich mit Wasserstoff direct zu Formaldehyd, und zwar unter Vermittelung des Protoplasmas selbst, das dabei in ähnlicher Weise condensirend wirke, wie etwa das Palladium nach Jahn (B. 22, 989). Bach behauptet, feuchte Kohlensäure gehe schon im diffusen Sonnenlichte theilweise in Formaldehyd über, hält aber im Wesentlichen folgende Reaction für wahrscheinlich: $3H_2CO_3 = H.COH + 2H_2CO_4 = H.COH + 2CO_2 + 2H_2O_2 = H.COH + 2CO_2 + 2H_2O + O$, die jedoch, abgesehen von ihrem hypothetischen Mittelgliede, der Ueberkohlensäure $H_2CO_4$, das nämliche Endresultat liefert wie Baeyer's Gleichung $CO_2 + H_2O = H.COH + O_2$ (C. r. 116, 1389; B. 27, 340). Löw endlich (B. 23, 679), sowie Dehérain und Maquenne (A. a. 12, 526) sehen im Formaldehyde kein Reductionsproduct der Kohlensäure selbst, sondern ein Spaltungsproduct des Kohlensäurehydrates: $H_2CO_3 = H.COH + H_2O$, und zwar erfolgt nach Löw die Spaltung dieser Verbindung durch Uebertragung eines specifischen Bewegungszustandes, der sich aus den Schwingungen des lebenden Protoplasmas und jenen des vom Chlorophyll absorbirten Lichtes zusammensetzt.

Reinke (B. 14, 2144; 15, 17) und Mori (Centr. 82, 556) glaubten das Vorhandensein von Formaldehyd in Pflanzensäften unmittelbar nachgewiesen zu haben, befanden sich aber hierbei jedenfalls im Irrthume, denn nach Löw (Centr. 89, 90) und Bokorny (Centr. 90, 398; Bot. 6, 116; L. V. 36, 229) ist der Formaldehyd ein allgemeines Pflanzengift intensivster Art, das noch in

Lösungen von 1:1000 zumeist tödtlich, und in solchen von 1:10000 schädigend wirkt; daher vermag auch keine Pflanze Formaldehyd selbst zu assimiliren, wohl aber werden seine einfachen Derivate, z. B. das Methylal $CH_2(O.CH_3)_2$, oder die Natriumbisulfit-Verbindung, von entstärkten Algen und Spirogyren, bei Lichtzutritt und in Gegenwart von Kaliumphosphat, reichlich aufgenommen, und rasch in Stärke umgesetzt (Löw und Bokorny, J. pr. II, 36, 272; L. V. 36, 229; Bokorny, Bot. 6, 116 und 9, 103; L. J. 21, 445). Die nämlichen Verbindungen können unter gleichen Umständen auch dem Bacillus methylicus und einigen verwandten Bacillen als Nährstoff dienen (Löw, Centr. 93. 47), und wie es scheint auch mehreren Schimmelpilzen; doch bleibt, nach V. Meyer, bei allen derartigen Versuchen immer noch der Einwand zulässig, schon die rein chemische Wirkung der stets schwach alkalischen Lösungen habe den Formaldehyd zu Zuckerarten condensirt, und erst diese seien resorbirt worden.

Jedenfalls kann aber der Formaldehyd, wenn er im Verlaufe des Assimilationsvorganges entsteht, nicht als solcher erhalten bleiben, und noch weniger angehäuft werden. Nach Fischer wird er vermuthlich sogleich in unschädliche, in ihrem Verhalten den oben erwähnten analoge Verbindungen übergeführt (N. Z. 33, 184); nach Löw (B. 22, 483) vereinigt er sich unmittelbar mit den Hydroxylgruppen des lebenden Eiweisses. Auch Stohmann (Biol. 31, 634; Z. 44, 1054) glaubt, der Formaldehyd werde zunächst zu einem Bestandtheile des Protoplasma-Molecüles; dieses zerfalle dann weiterhin, infolge sogen. „katalytischer“ Anstösse verschiedener Natur, und unter Freiwerden von Energie, und zwar in Eiweiss, Fette, Kohlenhydrate u. s. f., und zugleich wieder in den ursprünglichen, zu weiteren neuen Anlagerungen geeigneten protoplasmatischen Kern, und vollziehe so diejenigen Functionen, die man unter dem Sammelnamen des Stoffwechsels zusammenzufassen pflege. Nicht ausgeschlossen ist jedoch nach Löw (a. a. O.), dass sich der Formaldehyd auch sofort im statu nascendi zu Zuckerarten condensire; möglicherweise ist die Formose eines der Zwischenproducte (Löw, J. pr. II, 33, 321), möglicherweise die i-Fruktose, oder eine ähnliche Zuckerart (Fischer und Passmore, B. 22, 359; Fischer, B. 23, 394); wahrscheinlich aber entstehen auch unmittelbar einzelne optisch-active Zucker, indem der geometrische Bau des assimilirenden Chlorophyllkornes bezw. Plasmamolecüles durch seine Asymmetrie hier in ähnlicher Weise bestimmend einwirkt, wie z. B. bei der Ver-

gährung verschiedener Zucker durch die Hefenarten, oder bei ihrer Hydrolyse durch die Enzyme, so dass also das Vorhandensein eines asymmetrischen Systemes auch den weiteren Verlauf der Synthese in asymmetrischem Sinne beeinflusst, und jedes active Molecül ein neues ebensolches ins Leben ruft (FISCHER, N. Z. 33, 182; FISCHER und THIERFELDER, B. 27, 2031; FISCHER, B. 27, 2985 und 3230). Die Condensation des Formaldehydes braucht jedoch nicht nothwendigerweise sogleich zu Zuckerarten zu führen, vielmehr wäre es auch denkbar, dass z. B. Glycerinaldehyd, oder Glykolaldehyd, als Vorstufen derselben aufträten (FISCHER, B. 23, 2238; GRIMAUX und ARNAULD, C. r. 112, 774); diese Hypothese soll es insbesondere, nach GRIMAUX, leicht begreiflich erscheinen lassen, dass die Pflanzen häufig und in grösseren Mengen Methylverbindungen, dagegen nur sehr vereinzelt Aethylverbindungen enthalten.

Eine von den bisher besprochenen Theorien vollständig verschiedene Erklärung für die Bildung der Zuckerarten hat LIEBIG gegeben. Er nahm an, die Kohlensäure werde nur schrittweise reducirt, und eine Reihe höher oxydirter Stoffe stelle die Mittelglieder dieses Vorganges dar; als solche betrachtete er die Pflanzensäuren, deren Bindung an Aschenbestandtheile die in zahlreichen Fällen von ihm erkannte wichtige Rolle der mineralischen Substanzen für das Pflanzenleben, auch an dieser Stelle klar hervortreten liess.

Die unmittelbare Umwandlung von Säuren in Zuckerarten nachzuweisen, oder auch nur wahrscheinlich zu machen, ist indessen nur in ganz vereinzelten Fällen geglückt, z. B. nach MAYER (L. V. 30, 217) bei den im Sonnenlichte vegetirenden Crassulaceen. Dagegen ist sie weder mit dem directen, und häufig sehr raschen Auftreten grosser Mengen Kohlenhydrate in den Chlorophyllkörnern leicht vereinbar, noch mit den weiter oben erwähnten Gesetzmässigkeiten des Gasaustausches; ferner ist zu bedenken, dass in allen Pflanzentheilen, denen keine besondere Energiequelle zur Leistung chemischer Arbeit zur Verfügung steht, eine Reduction stets nur partiell, bei gleichzeitiger partieller Oxydation möglich ist, weil sonst eine, mit dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft unvereinbare Vermehrung der vorhandenen Energie stattfinden müsste.

Eine Bestätigung der LIEBIG'schen Lehre hat man von vielen Seiten in der Thatsache gesucht, dass in fast allen Früchten die freien Säuren anfangs an Menge zunehmen, hierauf ein Maximum

erreichen, und sodann, während des Reifeprocesses, sich stetig vermindern, während im selben Maasse der Zuckergehalt wächst; doch wurde hierbei völlig ausser Acht gelassen, dass solche Erscheinungen auch auf ganz andere Weise erklärbar sind, z. B. durch Umbildung von Kohlenhydraten, Einwanderung von Zucker, Sättigung vorher freier Säuren, oder theilweise Verbrennung derselben, auf die u. A. die starke und anhaltende Entwickelung von Kohlensäure beim Reifen vieler Früchte hinweist (SAINTPIERRE und MAGNIN, C. r. 86, 491; CAHOURS, C. r. 58, 495 und 1026; SACHSSE, Centr. 83, 121). Unter Vernachlässigung dieser Umstände erstrebte man die Aufstellung von Reihen, die vermöge stufenweiser Reduction von der Kohlensäure zum Zucker, zumeist zum Traubenzucker, führen sollten, und als erstes Glied in der Regel die Ameisensäure enthielten, die in der That durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Kohlensäure in alkalischer (nicht aber in rein wässeriger) Lösung, oder auf die nascirenden Bicarbonate der Alkalien und alkalischen Erden (mit Ausnahme der Magnesia), in fast quantitativer Ausbeute, und zwar als alleiniges Product gewonnen werden kann, wobei jedoch das Licht, auch in der Form directen Sonnenlichtes, gar keine Rolle spielt (BALLÒ, B. 17, 6; MALY, A. 135, 118; LIEBEN, M. 16, 211). Versuche der oben erwähnten Art rühren z. B. von BRUNNER und BRANDENBURG (B. 9, 982), MERCADANTE (Mon. III, 6, 201), BALLÒ (B. 17, 6), und BRUNNER und CHUARD (B. 19, 595; Bl. III, 13, 126) her; BALLÒ liess die Ameisensäure zunächst in Oxalsäure, und sodann in Tartronsäure, Weinsäure, Aposorbinsäure, und Zuckersäure übergehen, BRUNNER und CHUARD die Kohlensäure zunächst in Ameisensäure und Oxalsäure, diese dann durch Reduction einzelner, oder mehrerer vereinigter Molecüle, in Glyoxylsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, ferner durch Wasserabspaltung in Fumarsäure und Aconitsäure, u. s. f.; die Reduction dieser Säuren ergab dann, direct oder mit Hülfe einiger Zwischenglieder, die Zuckerarten. Besondere Wichtigkeit schrieben BRUNNER und CHUARD (a. a. O.) der Glykolsäure und Glyoxylsäure zu, die nach ihnen (neben Ameisensäure) in fast allen Pflanzen, und zwar vorwiegend in den Blättern und jungen Früchten allgemein verbreitet ist, und zur Reifezeit in letzteren verschwindet, in ersteren aber weiter nachweisbar bleibt; beide Säuren lassen sich in verschiedener Weise durch Reduction der Oxalsäure gewinnen (DEBUS, A. 166, 124; CROMMYDIS, Bl. II, 27, 3; BALBIANO und ALESSI, G. 12, 190;

GAUTIER, Chz. 10, 453), die Glyoxylsäure kann aus Weinsäure erhalten werden und giebt bei der Reduction wieder Traubensäure (FRIEDEL und COMBES, Bl. III, 3, 770; GENVRESSE. C. r. 114, 555), und nach KÖNIGS (B. 25, 792) ist sie fähig, sich mit Glykolsäure zu Weinsäure, mit Malonsäure zu Aepfelsäure, mit Bernsteinsäure zu Aconitsäure zu condensiren, u. s. f.; aber auch die Glyoxylsäure selbst kann durch Condensation zweier Molecüle Ameisensäure entstanden gedacht werden, und die Malonsäure, die in vielen Beziehungen eine analoge Rolle zu spielen scheint, durch Condensation von Ameisensäure mit Formaldehyd (KÖNIGS, a. a. O.). — Nicht unerwähnt darf übrigens bleiben, dass ORDONNEAU (B. III, 6, 261) die obigen Nachweise der Glykolsäure und Glyoxylsäure in den Pflanzensäften für irrthümlich erklärte, und die beobachteten Substanzen für eine, der Traubensäure ähnlich constituirte „Tartroäpfelsäure" hält; die von ihm vorgebrachten Gründe sind indess nach BRUNNER und CHUARD (Bl. III. 13, 126), sowie nach LIPPMANN, der jene beiden Säuren aus Rübensäften abschied (B. 24, 3299; Z. 42, 143), keineswegs ausreichend, um seine Behauptungen zu stützen.

Eine ähnliche Bedeutung wie den genannten Säuren, wird seitens anderer Forscher der Oxalsäure, und den von ihr abgeleiteten Säuren, z. B. der Oxalessigsäure $COOH.CH_2.CO.COOH$, zuerkannt; letztere ist leicht condensirbar zu Aconitoxalsäure, Citronenoxalsäure, Tricarballyloxalsäure, u. s. f., die unter dem Einflusse der Alkalien wieder in Oxalsäure und die freien Pflanzensäuren zerfallen und mit Ammoniak zu Pyridinderivaten zusammentreten, sie lässt sich ferner leicht zu Aepfelsäure reduciren, und zeigt sich überhaupt zu Umsetzungen aller Art ausserordentlich geneigt (CLAISEN und HORI, B. 24, 120; WISLICENUS, B. 24, 3416). Mit den Theorien, die, auf solche und ähnliche Gründe gestützt, der Oxalsäure und ihren Abkömmlingen eine besonders wichtige Stellung einräumen, sind jedoch verschiedene Beobachtungen nicht leicht in Uebereinstimmung zu bringen. Nach MAYER (B. 10, 1088), sowie nach DEHÉRAIN und MOISSAN (C. r. 78, 1112), tritt die Oxalsäure ganz unabhängig von den im Lichte verlaufenden Reductionsvorgängen auf, und verschwindet nur durch weitere völlige Verbrennung, so dass sie nicht als ein Mittel-, sondern als ein Endglied des Stoffwechsels zu betrachten ist; auch stellt sie kein constantes Stoffwechselproduct dar, sondern ihr Vorhandensein hängt, unter sonst gleichen Umständen, völlig von gewissen Verschiedenheiten der Entwickelungs-

bedingungen ab (WEHMER, L. V. 40, 109); endlich wird häufig die, anfangs in freiem Zustande (oder, nach SCHMIDT, in Gestalt eines löslichen oxalsauren Calcium-Albuminates) gegenwärtige Oxalsäure, sehr bald in Form ihres Kalksalzes abgeschieden (PETIT, B. 2, 562), von dem nur in einzelnen Fällen, z. B. bei der Samenbildung von Lupinus albus, kleine Mengen in überschüssiger Oxalsäure oder Citronensäure gelöst bleiben, und beim Keimen verbraucht werden (BELZUNG, Chz. 18, R. 274). Nach BERTHELOT und ANDRÉ (C. r. 101, 354; 102, 995) spricht es zu Gunsten einer bedeutsamen Function der Oxalsäure, dass sie ihren Hauptsitz meistens in den Blättern der Pflanzen hat, in denen sie demnach als unmittelbares Product der Assimilation anzusehen sein dürfte; da aber die periphere Localisation der Oxalsäure häufig erst eine nachträgliche, und zu besonderen Zwecken (z. B. zum Schutze gegen Thierfrass) erfolgende ist (GIESSLER, Centr. 93, 744), und ausserdem der Allgemeinheit entbehrt, so berechtigt sie nicht zu weiter gehenden Folgerungen.

Zu beachten ist auch, dass die Menge der Pflanzensäuren stets dann bedeutend ansteigt, wenn der Assimilationsprocess gestört oder gehindert, und die Sauerstoffcirculation in den Geweben erschwert wird, was darauf hindeutet, dass die Säuren Glieder des regressiven Stoffwechsels, und Nebenproducte des Vorganges der Athmung und der Umsetzung protoplasmatischer Substanzen sind (KRAUS, Centr. 85, 8 u. A. a. 10, 288; BERGMANN, Centr. 83, 184; WARBURG, A. a. 12, 272). Nach PALLADIN liefert der Zerfall der letzteren, und zwar namentlich ihrer Albuminate, Kohlenhydrate nebst Asparagin und ähnlichen Amiden, und bei der Regeneration des Eiweisses aus diesen Baustoffen seitens anderer, lebhaft wachsender Pflanzenzellen, werden die Säuren gebildet (Bot. 5, 325 und 7, 126; Centr. 89, 811); nach BERTHELOT und ANDRÉ (a. a. O.) gehen die sauerstoffreichen Pflanzensäuren und die an Wasserstoff reicheren Eiweisskörper gleichzeitig aus bisher noch nicht isolirten Zwischenproducten des Stoffwechsels hervor; nach BRUNNER und CHUARD (B. 19, 606) entstehen die Säuren theilweise aus protoplasmatischen Substanzen, theilweise aber, zugleich mit den Zuckerarten, durch gleichzeitige Reduction des Kohlensäurehydrates nach verschiedenen Richtungen, wobei sich die alkoholischen Gruppen zu Zuckerarten, die aldehydischen aber direct, oder unter primärer Bildung von Glyoxylsäure, zu Pflanzensäuren condensiren; möglicherweise wäre hierbei auch an Verbindungen vom Typus des Hexaglyoxalhydrates von SCHIFF

(A. 172, 1), $6\left|\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}\right. + H_2O$, zu denken, deren eine LIPPMANN (Z. 42, 143) aus Rübensaft isolirte, und die schon unter dem Einflusse des Wassers wieder Glykolsäure abspalten.

Nach KRAUS (Centr. 85, 8) erfolgt beim Schütteln von Blattstielen, Stengeln, und Blattflächen der Pflanzen, Neubildung von Zucker, unter gleichzeitigem Verschwinden freier Säuren; bei Erschütterungskrümmungen z. B. erweist sich der Zellsaft der convex gewordenen Seite säureärmer, zuckerreicher, und concentrirter als jener der concaven, obwohl auch der Zuckergehalt letzterer eine Erhöhung erfährt. Ob die Bildung von Zucker und das Verschwinden der Säuren nur parallel verlaufen, oder ob die Säuren direct in Zucker übergehen, lässt sich auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmateriales noch nicht entscheiden; jedenfalls scheint aber die äussere Bewegung eine merkwürdige und wichtige Rolle bei der Bildung der Zuckerarten zu spielen.

Ausser den Säuren sind noch verschiedene andere Körperclassen mit der Entstehung der Zucker in Verbindung gebracht worden, z. B. die Terpene seitens DUBRUNFAUT; nach SEMMLER (B. 23, 2968) scheinen diese in der That zuweilen die letzten Reductionsproducte der Kohlenhydrate zu sein, da das Geranium-, Coriander-, und Bergamottöl aliphatische Substanzen $C_{10}H_{18}O$ enthalten, deren Oxydation mit Kaliumpermanganat zu mehratomigen Alkoholen der Zuckergruppe führen soll. Nach DUBRUNFAUT vermögen namentlich schon geringe Mengen Terpene und Säuren durch ihre blosse Gegenwart den Verlauf von Oxydations- und Reductionsvorgängen zu beschleunigen; dass den Säuren eine derartige Wirkung zukomme, ist, den Untersuchungen von OSTWALD (Z. Ph. 2, 127) und BURCHARD (Z. Ph. 2, 839) zufolge, sehr wohl möglich, und zwar müsste sie den Affinitätscoëfficienten proportional sein.

Die Pentosen und Pentosane werden nicht, wie CHALMOT (Am. 15, 21) anfangs annahm, bei der Assimilation gebildet, denn es findet während der Tagesstunden keine Ansammlung derselben in den Blättern statt; da der Gehalt an löslichen Pentosanen stets ganz gering (0,05 bis 0,4 Proc.), der an unlöslichen aber oft sehr bedeutend ist, so liegt die Vermuthung nahe, dass condensirte Hexosen-Molecüle (Cellulosen, Hemicellulosen?), deren Aldehydgruppen demnach vor der Oxydation geschützt sind, unter Oxydation der endständigen alkoholischen Gruppen,

die als Kohlensäure abgespalten werden, in Pentosen- oder Pentosan-Molecüle übergehen. Die starke Anhäufung von Pentosen, z. B. beim Keimen Hexosen-haltiger Gramineensamen im Dunkeln, würde sich auf diese Weise erklären lassen; nicht erkennbar bleibt aber der Zusammenhang, in dem erfahrungsgemäss Reichthum der Pflanzen an Stickstoffverbindungen und Armuth an Pentosanen stehen (CHALMOT, Centr. 94, 282; B. 27, 2723). Möglicherweise zeugt die indirecte Bildung der Pentosane für die Vermuthung FISCHER's, dass nicht Formaldehyd sondern Glycerinaldehyd die nächste Vorstufe der Zuckerarten in den Pflanzen sei, da die Condensation des letzteren nur Hexosen ergeben kann, die des ersteren aber ebenso gut zu Pentosen zu führen vermöchte.

Ueber das Entstehen der Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ sind gleichfalls verschiedene Ansichten ausgesprochen worden, die jedoch nur in geringem Maasse durch Beweise gestützt werden können. Als Hauptmangel bezeichnet LEPLAY (Bl. Ass. 6, 74) mit Recht auch hier, dass die Bildung des Zuckers zumeist nur für sich, und nicht im gehörigen Zusammenhange mit jener aller übrigen, ebenso wichtigen Pflanzenstoffe betrachtet zu werden pflegt; seine positiven Vorschläge sind allerdings nicht geeignet, diese unleugbar vorhandene Lücke auszufüllen, und bewegen sich nicht mehr auf dem Gebiete der Hypothese, sondern auf dem der Phantasie und des Zahlenspieles.

Der Maltose hat bereits DUBRUNFAUT eine wichtige Rolle bei den Umwandlungen der Stärke zugewiesen, besonders beim Reifen und beim Keimen der Getreidesamen, und seine Vermuthungen erweisen sich als nicht unberechtigt, obwohl die Isolirung der Maltose bisher nicht, wie in anderen weiter oben erwähnten Fällen, mit völliger Sicherheit gelungen ist. Die reifenden Getreidekörner bilden nach DUBRUNFAUT und nach BALLAND (A. ch. II, 16, 212) Glykose und Maltose zu Stärke um, wobei zugleich Eiweissstoffe in den Kleber übergehen, und die Acidität abnimmt; die Ablagerung der Stärke wird nicht durch den Umstand gestört, dass die Samenkörner eine Diastase, die sogen. Translocations-Diastase enthalten, durch deren Einwirkung Stärke zu Maltose und Isomaltose hydrolysirt werden kann (BROWN und MORRIS, N. 61, 201). Die umgekehrten Vorgänge spielen sich bei der Keimung ab. Sobald die Umstände dieser günstig sind, und ein wachsthumsfähiger Keimling vorhanden ist, beginnt die Secretion von Enzymen, und zwar nach HABERLANDT (Centr.

91, 455) und Grüss (Chz. 19, R. 71) aus der Kleberschicht des Endosperms, nach Brown und Morris aus dem „Schildchen" genannten Embryofortsatze, nach Pfeffer (Centr. 94, 51) und Hanstein (Chz. 19, R. 6) aber auch aus anderen Quellen. Zunächst ermöglicht ein lösliches Enzym, die Cytase (Lintner, Centr. 94 b., 499), die Beseitigung der Zellwandungen; sodann entsteht die sogen. Secretions-Diastase, und hydrolysirt innerhalb des Endosperms Stärke zu Maltose, die vom Aufsaugungsepithele absorbirt, und von den Zellen des lebenden Keimlinges zu Rohrzucker umgebildet wird, der ihm als Nahrung dient. Je mehr es dem Embryo an leicht assimilirbaren Nährstoffen mangelt, die er zur Gewebebildung benöthigt, desto reichlicher werden die Enzyme ausgeschieden; wird aber der Hungerzustand durch Zufuhr leicht löslicher Kohlenhydrate behoben, so hören sofort auch die Enzyme zu fliessen auf. Es bestätigt dies die Anschauung von Sachs, dass sich der Embryo zum Endosperm verhalte wie der Schmarotzer zum Gastgeber; in der That lässt sich auch der Embryo, vom Endosperm getrennt, auf geeigneten Medien weiter cultiviren, z. B. auf Lösungen von Traubenzucker, Fruchtzucker, Invertzucker, Galaktose, Rohrzucker, Maltose, und Glycerin (nicht aber von Milchzucker und Mannit). Das grösste Nährvermögen zeigt hierbei der Rohrzucker; es steht hiermit in Uebereinstimmung, dass beim Keimprocesse neben Maltose stets viel Rohrzucker auftritt, dessen Menge meistens sogar stetig zunimmt, obwohl ein Theil desselben durch ein in Wasser unlösliches Enzym invertirt wird (O'Sullivan, Centr. 90 b., 184; Lindet, Bl. Ass. 11, 427).

Weniger wahrscheinlich als die vorstehend besprochene Angabe Dubrunfaut's ist seine Muthmaassung, dass der Maltose Bedeutung für die Ueberführung der Stärke der Fruchtstiele in die Früchte der obsttragenden Gewächse, und namentlich auch der Trauben zukomme. Nach den Untersuchungen von Mach (Ann. Önol. 6, 409; D. 225, 470), Roos und Thomas (C. r. 114, 953), Müntz (C. r. 114, 434), Barth (Centr. 94 b., 130), Koenig und Karsch (F. 35, 1), und Kayser (L. V. 29, 460 und Z. 33, 907), enthalten die Blätter, Ranken und Früchte des Weinstockes in den ersten 10 bis 12 Vegetationswochen Rohrzucker, bei Beginn der Reifezeit vorwiegend Traubenzucker, und am Ende derselben fast nur Invertzucker. Die Anhäufung der Zuckerarten erfolgt in der Hauptsache erst, wenn die Wachsthumsenergie nachzulassen beginnt, und geht nach Müntz keineswegs, wie

meist angenommen wird, der Temperaturhöhe genau parallel, da z. B. bei 39° auch die Athmung fünf- bis sechsmal kräftiger geschieht als bei 17°, und hierdurch viel Zucker wieder verbraucht wird; der Vermehrung des Zuckergehaltes der Beeren proportional, verschwindet der bis dahin hohe Gehalt der Stiele und Stengel an Stärke (MACH, a. a. O.; BELLUCCI, Centr. 88, 671), und diese wird offenbar in die Früchte übergeführt und dort zu Zuckerarten umgebildet. Eine erhebliche Verminderung der Menge der freien Säuren, unter denen sich nach SCHWARZ (A. 84, 83) Weinsäure, Oxalsäure, und Aepfelsäure, nach BRUNNER und BRANDENBURG (B. 9, 982) Bernsteinsäure, nach ERLENMEYER und HOSTER (Z. ch. 7, 212) Glykolsäure, und nach BRUNNER und CHUARD (B. 19, 595) Glyoxylsäure befindet, wird erst merklich, wenn die Reifezeit zu Ende geht, und die Anreicherung an Invertzucker bezw. an Fruktose eintritt; ihre wesentlichen Ursachen sind die Zunahme der Saftmenge, die Neutralisation, die Abscheidung schwer löslicher Salze (z. B. der Bitartrate), und der Verbrauch beim Lebensprocesse, besonders wenn dieser bei starker Erwärmung mit grösserer Lebhaftigkeit vor sich geht. Für die Ansicht von BRUNNER und CHUARD (B. 19, 606), dass Zuckerarten und Säuren anfangs in Form von Glykosiden vorhanden seien, die beim Reifeprocesse zerfallen, wobei dann die Zucker erhalten bleiben, die Säuren aber verbrannt werden müssten, liegen keine zureichenden Anhaltspunkte vor.

Ob Maltose in anderen Fällen bei der Umwandlung von Stärke in Traubenzucker oder Rohrzucker als Zwischenproduct anzunehmen ist, kann bisher nicht mit Sicherheit entschieden werden; den Beobachtungen von BROWN und MORRIS zufolge (S. 53, 604) scheint sie jedenfalls weiter im Pflanzenreiche verbreitet zu sein, als man bis vor Kurzem zumeist annahm, und nach GRÜSS (Chz. 19, R. 71) ist die Polymerisation von Traubenzucker zu Maltose sogar eine ganz allgemeine Erscheinung, die stets eintritt, sobald die Glykoselösung, unter dem Einflusse fortdauernder und den Verbrauch überwiegender Assimilation, eine Concentration von gewisser Höhe erreicht, bei welcher die diastatischen Enzyme behindert werden, ihre abbauende Thätigkeit zu entfalten.

Rohrzucker und Stärke sind, wie im Vorstehenden bereits mehrfach angedeutet wurde, gleichfalls durch mannigfaltige Beziehungen unter einander verknüpft, und nach PASTEUR (C. r. 80, 1071) ist dies auch für Rohrzucker und Cellulose nicht aus-

geschlossen. Als Beispiele seien hier angeführt: Der Uebergang von Stärke in Rohrzucker beim Keimen der Gerste, des Weizens, des Maises, des Wickens und der Bohnen (BOUSSINGAULT, C. r. 81, 1236; PERREY, C. r. 94, 1124; KJELDAHL, Ö. 10, 881; TOLLENS und WASHBURN, Centr. 90b., 550; O'SULLIVAN, Centr. 90b., 184; LINDET, Bl. Ass. 11, 427; PRIANISCHNIKOFF, L. V. 45, 247), beim Einweichen der Gerste (PETIT, C. r. 120, 687), beim Reifen der Bananen (BUIGNET, A. ch. III, 61, 308), beim Reifen und Nachreifen der Aepfel (KULISCH, L. J. 21, 427 und 871; LINDET, a. a. O.), und beim Süsswerden der Kartoffeln (MÜLLER-THURGAU, L. J. 1882, 750); auch in den Kirschen, aus denen der anfangs vorhandene Rohrzucker proportional der Zunahme der Säuren (Oxalsäure und Bernsteinsäure) verschwindet, wird er während der Zeit der letzten Reife, die von einer lebhaften Einwanderung von Stärke aus den Fruchtstielen begleitet ist, wieder neu gebildet, und erreicht oft einen sehr hohen Procentsatz, obwohl auch die Menge der Säuren (Aepfelsäure und Citronensäure) fortwährend, wenn auch schliesslich nur langsam, anwächst (KEIM, F. 30, 401; WINDISCH, Centr. 95, 901). Umgekehrt verwandelt sich Rohrzucker in Stärke: bei der Reife der Kartoffelknollen (KAYSER, L. V. 29, 461), bei der Ausbildung der Maiskolben und der Sorghumrispen (LEPLAY, C. r. 95, 1033; Bl. Ass. 6, 326), beim Reifen der Erbsensamen (SCHULZE und FRANKFURT, B. 27, 63), bei der Wanderung der Kohlenhydrate aus den Blättern in die Fruchtstiele der Obst- und Beerentragenden Gewächse kurz vor der Reifezeit (KEIM, a. a. O.), und in zahlreichen analogen Fällen.

Bemerkenswerth ist es, dass die Anhäufung des Rohrzuckers sehr oft ganz unabhängig von der Menge der gleichzeitig anwesenden Säuren erfolgt. Im stark sauren Safte der Citrone z. B. bildet sich während des Reifens immer mehr Rohrzucker, der nicht invertirt wird, so dass sie schliesslich fast ein Drittel ihres gesammten Zuckergehaltes in Form von Saccharose enthält, während doch andere Früchte, in denen keinerlei starke Säure vorhanden ist, wie die Feige, ausschliesslich Invertzucker führen (BERTHELOT und BUIGNET, C. r. 51, 894 und 1094). Ebenso wie die Citrone verhält sich die Orange (PARSONS, Am. 10, 487) und die Sauerkirsche (KEIM, F. 30, 401); auch beim Reifen der Melonen vermindert sich der Invertzucker, während der Rohrzucker zunimmt, und zwar am meisten in der Nähe der Samenkörner, woselbst der Saft am sauersten ist (PETIT, C. r. 69, 988);

desgleichen enthalten die Markzellen des Zuckerrohres, sowie jene Parenchymzellen der Rüben, die den meisten Rohrzucker führen, sauren Zellsaft (BRIEM und WIESNER, Ö. 20, 850). Es ist nicht leicht, sich über die Ursachen dieser Erscheinung ein Urtheil zu bilden; vielleicht hängt sie bis zu gewissem Grade mit dem sog. „todten Raum" zusammen, dessen Theorie, auf die hier nicht des Näheren eingegangen werden kann, nach LIEBREICH (Centr. 86, 811; 87, 108; 89, 775; Z. Ph. 5, 557), GARTENMEISTER (Centr. 88, 774), und THOMSON und MONCKMAN (Centr. 89, 662) zur Annahme führt, das Zustandekommen jeder chemischen Reaction sei nur aufwärts von einer bestimmten Grösse des Raumes möglich, in dem sie stattfinden soll, da anderenfalls die Einflüsse der Wandungen, die Oberflächenspannung, die innere Reibung, u. s. f., hindernd wirken. Doch bietet, wie in der Regel, die Heranziehung solcher, rein physikalischer Thatsachen, keine genügende Erklärung der jedenfalls sehr verwickelten physiologischen Vorgänge.

Vielfach, jedoch ohne endgültige Ergebnisse, ist die Zuckerbildung der wichtigsten Saccharose-führenden Nutzpflanzen erforscht worden, des Zuckerrohres und der Zuckerrübe. Für das Zuckerrohr haben BERTHELOT (C. r. 81, 1072) und JCERY (A. ch. IV, 5, 350) angenommen, der Rohrzucker entstehe durch Condensation von Glykose und Fruktose unter dem Einflusse des Lichtes. Die Glykose hat nach WINTER (Z. 38, 780), BEESON (Am. 16, 457), und KRÜGER (D. Z. 14, 1107) ihre Ursprungsstätte zweifellos in den Blättern, und scheint sich zum Theile schon in den Blattnerven, hauptsächlich aber erst im Rohrstengel, zu Saccharose umzubilden, und zwar unter gleichzeitigem Auftreten gewisser Stärkemengen. Will man nun diesen Vorgang als eine Condensation von Traubenzucker und Fruktose deuten, so hätte man zunächst die Quelle der letzteren nachzuweisen; den eingehenden Versuchen WINTER's zufolge (a. a. O.), ist jedoch weder in den Blättern, noch in den Rohren auch nur die geringste Menge Fruktose vorhanden, und ebensowenig konnte man bisher eine der Fruktose nahe verwandte, und leicht in sie übergehende Substanz nachweisen. Es erübrigt daher nur, wie in so vielen anderen Fällen, deren CREMER (Biol. 31, 183; Z. 44, 490) eine Anzahl besonders bemerkenswerther zusammengestellt hat, auf die Lebensthätigkeit des Protoplasmas zu verweisen, welche zweifellos structurchemische und stereochemische Umlagerungen zu bewirken, und daher auch Fruktose aus Traubenzucker

oder Stärke zu bilden vermag, — wie, bleibt freilich geheimnissvoll.

In der Rübe ist die Bildungsstätte der Saccharose unstreitig das Blatt, wie schon ACHARD, DUBRUNFAUT, SCHACHT und BRETSCHNEIDER (Z. 11, 133 und 12, 97), u. A., richtig erkannten: daher sind im Allgemeinen zuckerreiche Rüben stets reich an Blättern (DEHÉRAIN, A. a. 1878, 16; PELLET, S. B. 16, 98), der Zuckergehalt wächst proportional der Grösse und Entwickelung der Blattfläche (CORENWINDER u. CONTAMINE, C. r. 87, 221; VYCHINSKI, Bl. Ass. 12, 373), und das Abblatten beeinträchtigt die Zuckerbildung in hohem Grade (VIOLETTE, B. 8, 1361; LEPLAY, J. fabr. 7, 14). In der Rübenwurzel ist, entgegen den Angaben älterer Forscher, schon sehr frühzeitig Rohrzucker vorhanden, z. B. elf Tage nach dem Aufgange bereits bis 1 Proc. (PROSKOWETZ, Ö. 18, 376), und seine Menge nimmt, bei Vorhandensein günstiger Wachsthumsbedingungen, namentlich genügender Wärme, proportional der Belichtung der Blätter zu (PETERMANN, Z. 40, 261). In diesen ist nicht, wie BUIGNET (C. r. 51, 894) und DUCHARTRE (C. r. 51, 1065) annahmen, die Stärke das primäre Product, sondern es wird nach GIRARD (C. r. 97, 1305; S. ind. 28, 177 und 248; Z. 36, 772) und PAGNOUL (C. r. 110, 471) der Rohrzucker direct gebildet, und zwar in der Region der Blattränder, welche etwa ein Drittel der gesammten Blattfläche beträgt; am Ende sonniger Tage enthält ein Rübenbusch von 500 g Gewicht annähernd 0,4 Proc. oder 2 g Rohrzucker, wovon Nachts ungefähr die Hälfte der Wurzel zugeführt wird, die demnach binnen 100 Tagen 100 g Zucker, d. i. 14 bis 16 Proc. ihres schliesslichen, etwa 700 g betragenden Gewichtes, empfängt. In die Wurzel kann der Rohrzucker jedenfalls nicht als solcher übergehen, da das Hyaloplasma für ihn impermeabel ist (DE VRIES, Ö. 8, 278), sondern er scheint als reducirender Zucker, sei es für sich, oder an an andere Bestandtheile gebunden, zu wandern, und zwar (entgegen dem rein physikalischen Diffusionsgesetze) in der Richtung stets wachsender Concentration, d. i. durch die Blattnerven und Blattstiele hindurch in den Rübenkopf, und sodann in den Rübenkörper (MÜLLER, L. V. 1, 248; DE VRIES, Ö. 8, 278; CORENWINDER und CONTAMINE, Z. 29, 783; BELLUCCI, Centr. 87, 572; PELLET, S. B. 16, 98); demgemäss fanden z. B. CORENWINDER (C. r. 83, 1238; 87, 221) und SOSTMANN (Ö. 6, 342) im Blattparenchym und in den feinen Nervenenden 0,5 bis 0,7 Proc., in den Mittelnerven 1,23 bis 1,64 Proc., und in den Blattstielen 2,72 bis 3,62 Proc.

reducirenden Zucker. Welchen Einflüssen die Rückbildung und Anhäufung des Rohrzuckers in der Wurzel zuzuschreiben ist, und ob hierbei die Ausgleichung des osmotischen Druckes zwischen Blättern und Wurzeln eine Rolle spielt (MAQUENNE, Chz. 19, 456), lässt sich zur Zeit nicht angeben; die Gegenwart eines invertirenden Enzymes, welches im zweiten Vegetationsjahre die Saccharose hydrolysirt, und sie als Material zur Stärkebildung dem Samen zuführt, stört diese Vorgänge nicht (CORENWINDER, C. r. 82, 168). Nach DUBRUNFAUT soll es für letztere von wesentlicher Bedeutung sein, dass das Rübenzellgewebe ein Medium von entschieden reducirender Beschaffenheit darstellt, da, wie auch HEINTZ (Z. 23, 916) bestätigte, von den 115 bis 150 ccm Binnenluft, die es in je 1000 g enthält, 33 bis 37 Proc. aus Kohlensäure und 63 bis 67 Proc. aus Stickstoff bestehen; doch lässt sich nicht recht einsehen, inwiefern diese Beschaffenheit mit der Ansammlung des Rohrzuckers zusammenhängt. Das Nämliche gilt für gewisse, übrigens höchst unwahrscheinliche Erklärungsversuche BRASSE's (A. a. 12, 305; N. Z. 17, 253).

Für den Fruchtzucker ist auch in der Rübe eine bestimmte Quelle nicht mit Sicherheit nachweisbar, und es ist keineswegs ausgeschlossen, dass auch hier an eine Umlagerung der Glykose in Fruktose unter dem Einflusse des Protoplasmas zu denken ist (LIPPMANN, Z. 39, 650). Ob, wie STOHMANN und DE VRIES (a. a. O.) annehmen, die Maltose eine Vorstufe des Rohrzuckers ist, und durch Verschiebung der Atomgruppen, und unter Wasserabspaltung, etwa gemäss der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O = H_2O + C_{12}H_{22}O_{11},$$

in diesen übergeht, muss vorerst gleichfalls dahingestellt bleiben. SCHEIBLER (Z. 23, 288; 24, 328) hat die Vermuthung ausgesprochen, das Dextran oder die Arabinsäure könnten Material zum Aufbaue des Rohrzuckers liefern, so dass also Zucker und Marksubstanz in nahem Zusammenhange stünden. Soweit indessen Beziehungen zwischen Zucker- und Markgehalt bekannt sind, erweisen sie sich (wie schon weiter oben erwähnt wurde) als sehr verwickelter Natur. Der Zuckerreichthum der *ganzen* Rübe geht mit der Menge und Zahl der Gefässbündel parallel, und seine Erhöhung ist mit einer entsprechenden Vermehrung und Verstärkung der Gewebselemente verbunden; innerhalb der *einzelnen* Theile der nämlichen Rübe zeigen aber Zucker- und Markgehalt einen deutlichen Gegensatz, dessen Grad überdies mit der Individualität bedeutend variirt. Im Grossen und

Ganzen ist der Zuckergehalt in den centralen Gegenden am höchsten, und nimmt mit dem fortschreitenden Alter der Gefässbündelkreise ab (PROSKOWETZ, Z. 38, 269; Ö. 18, 376 und 383).

Zwischen den Mengen des Rohrzuckers und der mineralischen Bestandtheile der Rübe scheint ein gewisser Zusammenhang zu bestehen, der aber nur wenigen Grundzügen nach erforscht ist. DUBRUNFAUT's Angaben gemäss, die von LEPLAY (C. r. 95, 851; 99, 925 und 1030; Z. 33, 20), PELLET (Bl. Ass. 8, 87), und PETERMANN (Z. 40, 262) bestätigt wurden, enthalten die Rüben während ihrer ersten Wachsthumshälfte auf 100 Thle. Zucker bis zehnmal mehr an organische Säuren gebundener Basen, als während der zweiten, und nehmen, behufs Bildung einer bestimmten Menge organischer Substanz, von Kalk, Magnesia und Phosphorsäure einen fast constanten, von Kali, Natron, und Chlor aber einen, mit dem verfügbaren Vorrathe an diesen Stoffen wachsenden Procentsatz auf; die Asche zuckerreicher Rüben enthält mehr Kalium, Calcium, Magnesium, und Phosphorsäure als die zuckerarmer, hingegen weniger Natrium, Schwefelsäure und Chlor. Nach PELLET (A. a. 1879, 19; Z. 29, 926) sind zur Bildung von 100 kg Zucker in der Rübe im Mittel 18 kg mineralischer Stoffe nöthig, wovon 5 bis 6 kg auf Kohlensäure, 1 bis 1,2 kg auf Phosphorsäure, 3 bis 4 kg auf Stickstoff, und 4 bis 5 kg auf Kali kommen; das Verhältniss zwischen Stickstoff und Zucker bewegt sich auch nach HELLRIEGEL (Z. 36, 503 und 920), das zwischen Stickstoff und Phosphorsäure auch nach PETERMANN (a. a. O.) innerhalb der angegebenen Grenzen. Doch dürfen diese trotzdem keinesfalls als allgemein und unter allen Verhältnissen gültige, noch weniger als auch auf andere Pflanzen übertragbare betrachtet werden (HANAMANN, Ö. 8, 812); für das Zuckerrohr z. B. gelten nach PELLET völlig andere Zahlen, und mit einziger Ausnahme des Stickstoffes bedarf dieses nur etwa der Hälfte der oben angeführten mineralischen Nährstoffe.

Ueber den Antheil, welcher den einzelnen Aschenbestandtheilen an der Zuckerbildung zukommt, lässt sich nichts Bestimmtes aussagen, um so mehr als die Kenntnisse in dieser Richtung überhaupt noch sehr vieles zu wünschen übrig lassen. Unentbehrlich für alle Stadien der allgemeinen Entwickelung sind, nach übereinstimmendem Urtheile fast sämmtlicher Forscher, Kalium, Eisen, Stickstoff, Phosphor, und Schwefel; über die Wichtigkeit des Calciums, Magnesiums, und Chlors, sowie über die Bedeutung aller der genannten Einzelstoffe für bestimmte

pflanzliche Functionen, gehen jedoch die Meinungen auseinander. Das Kalium ist nach NOBBE (L. V. 13, 369), RAUMER (L. V. 29, 276), LÜPKE (L. J. 17, 887), DEHÉRAIN und BRÉAL (A. a. 9, 58), ASCHOFF (L. J. 19, 113), BOKORNY (Chz. 18, 21), u. A., zur Bildung der Stärke und ähnlicher Kohlenhydrate erforderlich, — wobei es jedoch nach HELLRIEGEL (Z. 42, 592) nur quantitativ beschränkt zur Geltung kommt —, ferner zur Regelung der Transspiration (PALLADIN, Bot. 10, 179), zur Translocation der Zuckerarten (BARTH, Centr. 94 b., 130), und wie es scheint zur Polymerisation der Aldehyde (MICHAEL und KOPP, B. 12, 2091 und Bl. II, 31, 434; WURTZ, C. r. 88, 434). Das Eisen ist zwar weder, wie man früher annahm, ein Bestandtheil des Chlorophylls, noch betheiligt es sich unmittelbar bei dessen Bildung, wo es aber mangelt, ist eine normale Function des Plasmas unmöglich, und zwar sowohl bei höheren als bei niederen Pflanzen (BOUSSINGAULT, C. r. 74, 1356; MOLISCH, Chz. 16, 863 und Centr. 95, 494); das Nämliche gilt vom Stickstoffe und vom Schwefel, als wesentlichen Bestandtheilen des Eiweisses (RAUMER, a. a. O.; ASCHOFF, a. a. O.; EFFRONT, Mon. IV, 8, 561). Die Phosphorsäure dient ebenfalls zum Aufbaue des Eiweisses, sodann zur Ernährung des Zellkernes, welche wieder Wachsthum und Theilung der Zellen bedingt (LÖW, Centr. 91 b., 127; L. V. 41, 467), ferner zur Bildung des Lecithins und Nucleïns in den grünen Mesophyllzellen der Blätter, und namentlich auch in den keimenden Samen, deren als Kalk- oder Kaliumsalz vorhandene Phosphorsäure oft (z. B. beim Rübensamen) in kürzester Frist bis zu 20 Proc. in organische Bindung übertritt (STOKLASA, Chz. 18, 1514).

Die Magnesia ist die gewöhnliche Trägerin der Phosphorsäure in den Samen, den Zellkernen, und den Chlorophyllkörnern, und wirkt (als Phosphat) bei der Synthese des Nucleïns, Plastins, Caseïns, Lecithins, u. s. f., mit (LÖW, Centr. 92 b., 248; L. V. 41, 467; SESTINI, Centr. 91, 46; BENECKE, Chz. 19, R. 70); bei der Bildung der Kohlenhydrate, des Eiweisses, und des Chlorophylls, beim Transporte der Stärke und der Gerbsäuren, sowie bei der Einlagerung der Reservestoffe scheint sie ebenfalls betheiligt zu sein (RAUMER, a. a. O.; ETTI, M. 10, 650; MAGERSTEIN, Centr. 88, 112). Functionen des Kalkes sind: die Mithülfe beim Aufbaue der Zellkerne und des Chlorophylls (PALLADIN, Centr. 91 b., 665; LÖW, a. a. O.), sowie der Zellwände (RAUMER, a. a. O.; PRIANISCHNIKOW, L. V. 45, 247), die Translocation der Kohlenhydrate,

namentlich in den Blättern (KOHL, Centr. 90, 397; LÖW, a. a. O.), die Ausgleichung schädlicher Wirkungen, welche die Magnesia, falls sie allein vorhanden ist, auf alle höheren Pflanzen ausübt (LÖW, a. a. O.), und die Abscheidung der Oxalsäure, und anderer die Lebensvorgänge des Plasmas nachtheilig beeinflussender Säuren, in Form unlöslicher oder schwerlöslicher Salze (SCHIMPER, Centr. 90b., 883). Das Chlor endlich ist nach NOBBE (a. a. O.) für die Wanderungen der Stärke von grosser Wichtigkeit.

## IV. Ueber die physiologische Bedeutung der Zuckerarten.

Weiter noch als über die Functionen der Zuckerarten im pflanzlichen Leben, gehen die Ansichten über deren Rolle und Bedeutung beim thierischen Stoffwechsel auseinander; die Schwierigkeiten der physiologischen Fragestellung und der physiologisch-chemischen Methoden, die Verschiedenheiten im Verhalten der einzelnen Classen des Thierreiches, endlich die in der Individualität der Versuchsobjecte begründeten Abweichungen, lassen es erklärlich erscheinen, dass häufig selbst bezüglich principiell wichtiger Grundlagen die Ergebnisse der Forschungen und die Deutungen dieser Ergebnisse keineswegs übereinstimmen, ja nicht selten sogar zu ganz entgegengesetzten Schlussfolgerungen führen.

Als zweifellos feststehend kann es betrachtet werden, dass die Zuckerarten und die ihnen nahestehenden Kohlenhydrate vom thierischen Organismus rasch und in grossen Mengen resorbirt werden (RUBNER, Biol. 15, 192); sie wirken hierbei eiweisssparend, d. h. sie bewahren durch ihre eigene Verbrennung das dem Körper angehörige oder zugeführte Eiweiss vor dem Zerfalle, und erweisen sich in dieser Hinsicht den Fetten mindestens gleichwerthig, vielleicht sogar überlegen (RUBNER, a. a. O.; MUNK, Pf. 58, 309; NOORDEN und KAYSER, Centr. 93b., 97); im Zusammenhange hiermit scheint es zu stehen, dass sie nach HEGAR die Ausfuhr der Phosphorsäure, besonders in Form von Calcium- und Magnesium-Phosphat, und nach GARCIA (H. 17, 543 und 570) die Ausfuhr von Stickstoff, besonders in Gestalt von Diaminen, in erheblichem Maasse herabsetzen, und desgleichen in relativ hohem Grade vermindernd auf die im Darm-

canale stattfindende Eiweissfäulniss wirken, — ohne jedoch hierdurch etwa eine schlechtere Ausnutzung des Eiweisses zu bedingen (SCHMITZ, H. 19, 378; LAAS, H. 20, 223; MUNK, Pf. 58, 309).

Schon der Magen resorbirt, wie MERING (Centr. 93 b., 659), SEGALL, (Chz. 13, R. 287), sowie TAPPEINER, AUREP und BRANDL (Biol. 29, 277) zeigten, grosse Mengen Glykose, Maltose, Rohrzucker, und Milchzucker, und zwar zumeist unter Wasserabscheidung in den Magen; bei Anwendung verdünnter wässeriger Lösungen ($c = 4$ bis 5 Proc.) ist die Resorption nur gering, dann steigt sie mit wachsender Concentration (bis etwa $c = 20$), und bleibt von da ab (für $c = 20$ bis 40) beinahe constant; durch Alkohol wird sie ganz ausserordentlich beschleunigt und erhöht, z. B. bei Zusatz von 20 Proc. um das Fünffache, und ähnlich wirken auch Kochsalz, Senföl, Pfefferminzöl, und Pfeffer, nicht aber die sog. Bitterstoffe. Gummi, Schleim, und Stärke, erweisen sich als hemmend, um so mehr als letztere im Magen überhaupt nur zum kleinsten Theile in Glykose übergeht (SEEGEN, Pf. 40, 38), während diese Umwandlung im Darme leicht und vollständig erfolgt.

Durch den Darm, insbesondere den oberen Theil des Dünndarmes, wird nämlich die Stärke energisch hydrolysirt, und der Traubenzucker so rasch resorbirt, dass er gewöhnlich als solcher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden kann (RUBNER, a. a. O.; RÖHMANN, Pf. 41, 411). Diese Resorption ist jedoch kein einfacher physikalischer, etwa rein endosmotischer Vorgang, denn aus concentrirter Glykoselösung ($c = 5$ bis 6) wird mehr Traubenzucker aufgenommen als aus verdünnter, und auch die Geschwindigkeit des Vorganges ist keineswegs dem Diffusionsvermögen proportional: so z. B. ist aus Lösungen von je 1 Thl. Glykose und Natriumsulfat die erstere schon völlig verschwunden, wenn vom letzteren, an und für sich diffusionsfähigeren Salze, noch grosse Mengen unverändert vorhanden sind. Häufig wird auch aus Zuckerlösungen der Zucker viel rascher resorbirt als das Wasser, und zwar sowohl im Darme, als auch im Magen (PENZOLDT, Centr. 95, 287), so dass nach Genuss von Nahrung, die nicht mindestens 10 Proc. Kohlenhydrate enthält, der Nachweis von Zucker in der Regel schon nach kürzester Zeit auf keine Weise mehr möglich ist.

Vom Darme aus gehen die Zuckerarten nicht (wie die Fette) durch den Ductus thoracicus, sondern durch das Pfortadersystem und die Leber zum Herzen, indem ihre wässerigen Lösungen die

Wandungen der die innere Darmfläche umspinnenden Blutcapillaren durchdringen, und so direct in das Blut gelangen (BUNGE); nur nach Einführung abnorm grosser Mengen wässeriger Zuckerlösungen treten, z. B. bei Hunden und Kaninchen, geringe Antheile der Zucker auch unmittelbar in den Chylus über, der dann 0,1 bis 0,2 Proc. derselben enthalten kann (GINSBERG, Pf. 44, 306; MUNK und ROSENSTEIN, Centr. 91, 713). Bei Menschen und grösseren Säugethieren werden, nach BUNGE, dem Blute im Laufe eines Tages 500 bis 1000 g Traubenzucker vom Darme aus zugeführt, und wandern aus dem Blute, in Gestalt relativ concentrirter Lösungen, durch die Capillarwände jenen Geweben zu, die Traubenzucker zur Arbeitsleistung verbrauchen, oder ihn in Gestalt von Glykogen oder Fett aufspeichern; da nämlich der Zuckergehalt des Blutes, z. B. beim Menschen, 0,15 oder höchstens 0,20 Proc. nicht überschreitet, ferner an Glykogen nicht mehr als etwa 150 g (= 10 Proc.) in der Leber, und ebensoviel in den Muskeln, zusammen also ungefähr 300 g abgelagert werden können, so muss Zucker, soweit er nicht anderweitig verbraucht wird, die Form eines Reservestoffes annehmen, vermuthlich die des Fettes, welches wieder in Glykose zurückverwandelt wird, sobald das Glykogen nicht ausreichen sollte, um das Blut mit der erforderlichen Menge Traubenzucker zu versehen (s. unten). — Ebenso wie die Glykose werden auch die Fruktose, der Invertzucker, und die Galaktose im Darme unverändert resorbirt (RÖHMANN, Pf. 41, 411; VOIT, Biol. 28, 245).

Die rasche Assimilation grösserer Mengen Glykose, Maltose, und Rohrzucker bewirkt, nach ALBERTONI (Centr. 89, 608; 91 b., 44; 92 b., 623) und HARLEY (B. 26, R. 898), starke Erhöhung der Pulsfrequenz, des Respirationsquotienten, und des Blutdruckes, infolge vermehrter systolischer Thätigkeit des Herzens; die Blutgefässe erweitern sich, es tritt Volumzunahme der Organe ein, und die in der Zeiteinheit in Umlauf gesetzte Blutmenge kann bis zum Doppelten der normalen anwachsen. Die genannten Zucker sind also nicht nur für die Ernährung wichtig, sondern auch für die Anregung und Erhaltung anderer Functionen, besonders hinsichtlich der Herzthätigkeit; Fruktose und Milchzucker steigern den Blutdruck ebenfalls, erhöhen aber die Temperatur nicht, und vermindern die Pulsfrequenz, vermuthlich infolge einer specifischen Wirkung auf den Hemmungsapparat des Herzens. In analoger Weise verhalten sich nach ALBERTONI Glykose, Maltose, und Milchzucker auch beim Injiciren in die

Venen, wobei hauptsächlich der Respirationsquotient stark ansteigt (HARLEY, a. a. O.); auch die Zusammensetzung der Blutgase wird verändert, vermuthlich weil der Gehalt des Blutes an Milchsäure zunimmt, diese sich mit dem Natron verbindet, und Kohlensäure austreibt; injicirt man z. B. Hunden 0,1 Proc. des Körpergewichtes an Glykose in die Jugularis, so enthält das Blut einige Stunden lang bis 10 Proc. Kohlensäure weniger als normaler Weise, — aber auch der Sauerstoffgehalt desselben sinkt beträchtlich, zum Theile wahrscheinlich infolge osmotischen Austausches des plötzlich zuckerreich gewordenen Blutes mit den umgebenden Säften (HARLEY, Centr. 95, 230). Den Versuchen WEYERT's zufolge (Chz. 15, R. 344) vermehrt sich nach der Injection von Traubenzucker zunächst der Gehalt des Blutes und der Lymphe an Glykose, geht aber so rasch wieder auf den normalen zurück, dass hiernach binnen drei Stunden bis 100 g Traubenzucker zerstört werden müssen; im Speichel und in der Cerebrospinalflüssigkeit nimmt der Glykosegehalt kaum, im Glaskörper und Kammerwasser des Auges nur spurenweise zu, stark aber, und zwar bis zum Zehnfachen von jenem des Blutes, im Harne. Auch nach DUJARDIN (J. ph. V, 21, 413) und DASTRE (Centr. 89 b., 296) werden injicirter Traubenzucker und Milchzucker (der erstere theilweise, der letztere häufig vollständig) im Harne ausgeschieden, nicht aber die Galaktose. Nach dem Genusse übermässiger Mengen Glykose, Fruktose, Invertzucker, Galaktose, Mannose, Maltose, Isomaltose, Milchzucker, und Rohrzucker, finden sich ebenfalls gewisse Antheile derselben im Harne vor, doch ist die Assimilationsgrenze für verschiedene Individuen und verschiedene Zuckerarten eine sehr wechselnde; in der Regel werden Milchzucker und Galaktose am leichtesten ausgeschieden, Glykose und Rohrzucker schwieriger, und Fruktose nur sehr wenig oder gar nicht (WORM-MÜLLER, Pf. 34, 576; VOIT, Biol. 29, 147; CREMER, Biol. 29, 484). Sorbinose und Mannose werden nur zu einem kleinen Theile assimilirt (besonders letztere, die merklich purgirend wirkt), gehen aber zum grösseren in den Harn über (CREMER, Biol. 29, 484 und Centr. 92 b., 884); sehr leicht und vollständig wird dagegen die Isomaltose resorbirt (CREMER, a. a. O.).

Maltose, in die Venen injicirt, wird ebenso rasch verbraucht wie Traubenzucker (DASTRE, C. r. 98, 1604; ALBERTONI, Centr. 89, 608), und lässt sich schon binnen kürzester Frist nur als solcher im Blute nachweisen (PAVY, S. 35, 145), vermuthlich weil

die Enzyme des Blutes und auch der Lymphe, die Glykogen und Stärke unter vorübergehender Bildung von Maltose verzuckern, auch diese Zuckerart selbst leicht hydrolysiren (RÖHMANN, B. 25, 3654; BIAL, Pf. 54, 72; CAVAZZANI, Centr. 94, 825). Vom Darme aus wird Maltose ebenfalls nur nach geschehener Hydrolyse resorbirt (VOIT, Biol. 28, 245), vom Magen aus zuweilen aber auch direct, und in manchen Fällen, z. B. bei Hunden, sogar noch geschwinder als Traubenzucker (ALBERTONI, Centr. 91 b., 44).

Milchzucker, intravenös injicirt, geht nach BOURQUELOT und TROISIER (J. ph. V, 19, 297), sowie nach DASTRE (Centr. 89 b., 296), fast vollständig in den Harn über; vom Darme aus wird er ohne vorherige Inversion resorbirt (VOIT, Biol. 28, 245), ebenso anscheinend vom Magen aus (ALBERTONI, a. a. O.), jedoch langsamer als Glykose, und nur in kleineren Mengen, während nach Genuss von viel Milchzucker sogleich dieser selbst, oder Traubenzucker, im Harne erscheinen (DE JONG und WORM-MÜLLER, Pf. 34, 576; BOURQUELOT und TROISIER, a. a. O.). Nach VOIT erfolgt diese Abscheidung nicht deshalb, weil der Milchzucker an sich schwerer verbrennbar wäre, sondern weil er nicht oder kaum zu Glykose assimilirbar ist (s. unten), und daher dem Blutkreislaufe nicht entzogen wird, während wieder seine unmittelbare Verwerthung dem Organismus nur bis zu einem gewissen, beschränkten Grade möglich ist (Biol. 28, 245 und 353; 29, 147); die Absonderung von Glykose nach Zufuhr von Milchzucker erklärt sich entweder dadurch, dass letzterer die erstere vor der Verbrennung schützt, oder dadurch, dass die Galaktose des Milchzuckers rascher assimilirt wird, als dessen Glykose, oder endlich dadurch, dass der Organismus sie in Traubenzucker umsetzt. Diese Umwandlung wäre die entgegengesetzte jener, durch die man die Entstehung des Milchzuckers, bezw. der Galaktose, häufig zu erklären sucht; wie diese in der Brustdrüse stattfindet, und ob sie wirklich mit gewissen Nebenerscheinungen des Stoffwechsels dieser Drüsen in ursächlichem Zusammenhange steht, z. B. mit dem Vorhandensein der Citronensäure in der Milch (HENKEL, L. V. 39, 143; SCHEIBE, L. V. 40, 153; VAUDIN, Centr. 94 b., 591), muss vorerst freilich dahingestellt bleiben. — Erwähnt sei noch, dass der Milchzucker auf die weissen Blutkörperchen eine erheblich chemotaktische Wirkung ausübt (ALBERTONI, a. a. O.), dass er die Menge der Aetherschwefelsäuren im Harne stark herabsetzt (SCHMITZ, H. 17, 401),

die Darmfäulniss namentlich des Eiweisses bedeutend vermindert (SCHMITZ, H. 19, 378; WINTERNITZ, Centr. 92b., 178), erhebliche diuretische Kräfte besitzt (DUJARDIN, J. ph. V, 21, 43; SÉE, Centr. 89b., 606), und in concentrirter Lösung purgirt, indem er die Schleim- und Gallenabsonderung in den Darm befördert.

Rohrzucker wird, wie BERNARD sowie FALCK und LIMPERT schon 1854 zeigten, bei intravenöser Injection nicht assimilirt, und im Harne wieder abgeschieden (WORM-MÜLLER, Pf. 34, 576; SEEGEN, Pf. 40, 38; VOIT, Biol. 28, 245). Vom Magen aus wird er selbst in sehr grossen Mengen rasch und mit Leichtigkeit assimilirt (BERNARD; RUBNER, Biol. 15, 192; MUNK, a. a. O.; ALBERTONI, a. a. O.; BIRNIE, D. Z. 18, 1455). Dass grosse Dosen Rohrzucker den Magen mit Milchsäure überladen, und zu Gährungen disponiren sollen, ist ein Vorurtheil; einerseits nämlich unterdrückt ein grösserer Procentsatz Rohrzucker geradezu die Milchsäuregährung, indem er das Gedeihen ihrer Erreger schädigt oder unmöglich macht, andererseits befördert er die Abscheidung normalen sauren Magensaftes in hohem Grade; die, schon den älteren Aerzten bekannte, später von HUFELAND, und neuerdings von PLOUVIEZ und von ZUNTZ bewährt gefundene Wirkung des Rohrzuckers bei Indigestionen und Magenkatarrhen erklärt sich daher auf die einfachste Weise.

Dass der Rohrzucker schon im Magen völlig invertirt werde (SEEGEN, Pf. 40, 38; B. 19, R. 581; WERTHER, Z. 36, 426), ist neueren Untersuchungen nach nicht zutreffend, ja nach WORM-MÜLLER (Pf. 34, 576) und RUBNER (B. 17, R. 235) erfolgt die Inversion vielleicht überhaupt nicht im Magen, sondern — mit Ausnahme der Wiederkäuer (PAVY) — ganz, oder doch fast ganz im Darme. Die Schleimhaut desselben, besonders die des oberen Dünndarmes, sondert in der That beträchtliche Mengen invertirender Enzyme ab (BERNARD; PASCHUTIN; BOUCHARDAT und SANDRAS, C. r. 20, 145; DEMANT, B. 12, 1705; BROWN und HERON, A. 204, 228; RÖHMANN, Pf. 41, 411; GRÜNERT, Centr. 91 b., 638); ausserdem sind stets invertirende Bacterienformen vorhanden (MANFREDI und BOCCARDI, Centr. 89b., 464), und die Gesammtwirkung ist daher eine derartige, dass, wie schon HOPPE-SEYLER beobachtete, auch nach Zuführung der grössten Mengen Rohrzucker niemals auch nur Spuren desselben bis in die Fäces gelangen.

Infolge seiner leichten Assimilirbarkeit ist der Rohrzucker eines der vorzüglichsten Nahrungsmittel, das in erster Linie

direct oder indirect verbrannt, in zweiter zu Glykogen oder Fett umgewandelt und eingelagert wird. Bei grossen Muskelanstrengungen eignet er sich daher ausserordentlich zum Ersatze des Blutzuckers und des Glykogens, und ist in Bezug auf die Eiweissersparniss dem Fette überlegen; nach ZUNTZ (Z. 44, 64), sowie nach ZUNTZ, FRENTZEL und LOEB (Centr. 95, 232), liefert 1 g Sauerstoff an Meterkilogrammen Arbeit, bei der Oxydation von Glykose 1467, von Rohrzucker 1511, von Fett 1370, von Eiweiss 1324, — der Rohrzucker ist also den übrigen Nährstoffen mindestens gleichwerthig, und gestattet es, die in ihm gegebene Quelle von Kraft zu Zwecken der Arbeit in vollkommenster Weise auszunutzen. In Uebereinstimmung hiermit steht die, in der Praxis ganz unerwartet gross befundene Wirksamkeit des Rohrzuckers bei angestrengter Arbeit, mühsamen Märschen, Sportleistungen aller Art, — bei denen er namentlich den Zustand des sog. Uebertrainirens verhindert —, und endlich bei erschöpfender Beanspruchung der Muskulatur, z. B. während der Geburtswehen (BIRNIE, D. Z. 18, 1455; HARLEY, S. C. 26, 185; MOSSO, D. Z. 19, 1298); auch bei Herzschwäche, und durch diese verursachtem zu geringem Blutdrucke, erwies sich nach KOLB, MOSSO, ALBERTONI, u. A., Saccharose in grossen Gaben als rasches und energisches Hülfsmittel. Aber auch unter normalen Verhältnissen ist die Bedeutung des Rohrzuckers als Reiz- und Genussmittel (SOXHLET und VOIT), als Tonicum bei Hunger und Durst (MUNK), als Geschmacks-Corrigens, und endlich als vorzügliches Abhaltungsmittel gegenüber alkoholischen Getränken (BUNGE), nicht leicht hoch genug anzuschlagen.

Der rein süsse Geschmack des Rohrzuckers ist nach VENABLES (N. 56, 221) noch in einer Lösung von nur 0,3 Proc. deutlich zu bemerken. Die verschiedene Süssigkeit fast reiner Zucker beruht nach ZUNTZ (Z. 42, 580) nicht auf Unterschieden im Saccharose-Gehalte, der fast stets weit über 99 Proc. liegt, sondern auf dem Vorhandensein minimaler Beimengungen, welche die Beurtheilung des vom reinen Zucker bewirkten Sinneneindruckes, durch gleichzeitige Erregung anderer Nerven beeinflussen. Versetzt man z. B. Zuckerlösung von 15 Proc. mit 0,1 Proc. Kochsalz oder 0,001 Proc. Chininsulfat, so wird sie von fast allen Beobachtern nunmehr für süsser als in reinem Zustande erklärt, während der Zusatz sogleich entschieden wahrgenommen wird, sobald seine Menge eine gewisse minimale obere Grenze überschreitet. Aehnlich wie Kochsalz und Chininsulfat, jedoch

nicht ganz so deutlich, wirken auch Vanillin, Alkalien, und Säuren, bei denen aber eine nähere Prüfung noch aussteht; desgleichen wird eine Zuckerlösung von 12 Proc., die man mit den oben genannten Spuren Kochsalz oder Chininsulfat versetzt hat, von fast sämmtlichen Beobachtern für entschieden süsser befunden, als eine reine Zuckerlösung von 15 Proc.

Unter den Reservestoffen, in welche die, dem Organismus zugeführten Zuckerarten umgewandelt werden können, nimmt das Glykogen eine der wichtigsten Stellungen ein; seiner chemischen Eigenschaften wurde bereits bei Besprechung der d-Glykose gedacht, ebenso seines Vorkommens in freiem Zustande oder in Verbindung mit den plasmatischen Albuminaten, sowie seines Vorhandenseins in den Muskeln und in der Leber. Den Muskeln kommt, entgegen den Angaben von LAVES und MINKOWSKI (Centr. 87, 1358), unzweifelhaft die Fähigkeit zu, Glykogen nicht nur auf Kosten überschüssig zugeführten Traubenzuckers abzulagern, sondern es auch selbstständig, und zwar nicht allein aus Glykose, zu bilden (KÜLZ, B. 14, 368; SCHMELZ, Centr. 89, 25; PRAUSNITZ, Centr. 90, 831); auch der künstlich durchblutete Muskel, z. B. des Hundes, ergiebt aus Glykose-haltigem Blute binnen fünf bis sechs Stunden merkliche Mengen Glykogen, falls der Versuch nicht durch theilweises Absterben gestört wird (KÜLZ, Biol. 27, 236). Bei Fröschen wird in den Muskeln auch nach vorheriger Exstirpation der Leber noch Glykogen weitergebildet (KÜLZ, a. a. O.), nicht aber bei Gänsen und Hühnern (LAVES, B. 20, R. 800). Postmortal verschwindet das Muskel-Glykogen in der Regel sehr rasch, doch erfolgt dies nicht, wie WERTHER annahm (Centr. 89 b., 696), im Zusammenhange mit der Todtenstarre, und auch nicht unter starker Bildung von Milchsäure, deren Hervorgehen aus Glykogen oder Glykose überhaupt noch nicht bestimmt bewiesen ist (BÖHM, Centr. 89 b., 882; MOLINARI, Centr. 89 b., 372).

Dass in der Leber Glykogen abgeschieden wird, folgerten schon BERNARD (C. r. 48, 683), NASSE (Pf. 2, 97; 14, 482) und BÖHM (Pf. 23, 51), aus dem, für sich allein freilich nicht ausschlaggebenden Umstande, dass auch nach den zuckerreichsten Mahlzeiten der Zuckergehalt des gesammten Blutes nicht, oder nur ganz vorübergehend steigt; der menschliche Organismus enthält nach BERNARD in der etwa 1500 g schweren Leber annähernd 10 Proc. oder 150 g Glykogen, und in seiner sämmtlichen Muskulatur ungefähr die nämliche Menge. Dass die Leber in der That der Ort

der Glykogenbildung ist, folgt namentlich aus dem gänzlichen Stillstande dieser ihrer Function nach Unterbindung der Leberarterien, die übrigens z. B. bei Hunden binnen fünf bis sechs Stunden zum Tode führt (ARTHAUD und BUTTE, B. 24, R. 458 und 463); das Vorhandensein von Glykose im Blute von Hunden mit glykogenfreier (?) Leber, widerspricht den Ergebnissen dieses Versuches nicht (QUINQUAND, B. 24, R. 462). Als Material für die Glykogenbildung kommen vorzugsweise die eigentlichen, gährungsfähigen Zuckerarten in Betracht, z. B. Glykose, Fruktose, Invertzucker, Mannose (in geringerem Grade), Maltose, Isomaltose, und Rohrzucker, die, in grösseren Gaben dargereicht, schon binnen sieben bis acht Stunden den Glykogenhalt der Leber beträchtlich erhöhen, und dabei sämmtlich das nämliche, gewöhnliche Glykogen ergeben (VOIT, Biol. 28, 245; CREMER, Biol. 29, 484, und Centr. 92b., 884); bei subcutaner Injection dieser Zucker ist die Wirkung eine geringere, ausser bei Fruktose, die überhaupt stets mit besonderer Leichtigkeit aufgenommen und umgewandelt wird (VOIT, a. a. O.; HAYCRAFT, H. 19, 137), und zwar nach MINKOWSKI und VOIT (Biol. 28, 257), WEINTRAUD und LAVES (H. 19, 603), und anderen Forschern, auch bei krankhaften und abnormen Zuständen (s. unten). Milchzucker und Galaktose liefern nach VOIT (Biol. 28, 353 und 29, 353) und CREMER (Biol. 29, 484) nur wenig, oder gar kein Glykogen, neueren Versuchen von KAUSCH und SOCIN zufolge (1893) aber doch ganz beträchtliche Mengen. Aus Glykol, Glycerin, Eythrit, Quercit, und selbst aus Saccharin und Isosaccharin, vermögen Kaninchen und Hunde etwas Glykogen zu bilden (KÜLZ, Centr. 91, 707); LUCHSINGER (Pf. 18, 472) hatte nach Zufuhr von Quercit und Inosit keinen Ansatz von Glykogen beobachtet, und beim Inosit fanden KÜLZ (a. a. O.) und VOHL (A. 99, 125; 101. 50) ebenfalls, dass er kein Glykogen erzeugt, aber auch (selbst nach Eingabe grosser Dosen von 30 bis 50 g) im Harne nicht ausgeschieden wird, sondern zumeist in Milchsäure übergeht, und daher stark purgirend wirkt.

Die Pentosen (Arabinose, Xylose, Rhamnose) werden vom Organismus gesunder und kranker Menschen nicht assimilirt, sondern in fast unveränderter Menge im Harne wieder abgesondert (SALKOWSKI und JASTROWITZ, Centr. 92, 951; 92b., 483 und 655; Chz. 16, R. 265; CREMER, Biol. 29, 484; EBSTEIN, Centr. 93, 1073); es steht hiermit nicht in Widerspruch, dass man, wie es scheint, aus gewissen Glyko- oder Nuclo-Proteïden

des Pankreas, sowie aus den Nucleonen der Muskelsubstanz, Pentosen oder Pentosane erhalten kann, denn diese sind in den Proteïden keinesfalls fertig vorgebildet vorhanden, sondern werden erst, z. B. beim Kochen der Drüsen mit viel Wasser, infolge verwickelter Zersetzungsvorgänge abgespalten (HAMMARSTEN, H. 19, 19; SIEGFRIED, B. 28, 515). Auch die meisten Pflanzenfresser scheiden eingeführte Pentosen im Harne wieder aus (CREMER, a. a. O.), jedoch scheinen einzelne Arten gewisse Zucker doch wenigstens theilweise verwerthen zu können; Kaninchen z. B. vermögen zwar Xylose in keiner Weise zu assimiliren (FRENTZEL, Pf. 56, 273), Arabinose aber resorbiren sie ziemlich rasch, und scheiden nur etwa 20 Proc. derselben im Harne ab, während sie den Rest in gewöhnliches Glykogen (nicht etwa in ein Pentosan) überführen, und in Muskeln und Leber ablagern (SALKOWSKI, Centr. 93, 746). Auch Pentosane sind für Kaninchen verdaulich, jedoch nur bis zu 50 bis 60 Proc., so dass ein grosser Theil derselben doch stets unausgenutzt in den Fäces verloren geht (STONE und JONES, Centr. 93, 747; Am. 14, 9; B. 25, 563).

Die Art und Weise, in der die Leber aus den verschiedenen, dem Körper einverleibten Zuckerarten das Glykogen, und zwar stets das nämliche Glykogen bildet, ist noch völlig unbekannt. VOIT (Biol. 28, 257) und FISCHER (N. Z. 33, 182) denken an structur- und stereo-chemische Umlagerungen, die keineswegs plötzlich zu erfolgen brauchen, sondern sehr wohl auch allmählich, unter wechselnder Oxydation und Reduction, geschehen können. PFLÜGER dagegen (Pf. 42, 144), sowie ZUNTZ und PRAUSNITZ (Biol. 29, 168), lassen das Glykogen durch tiefgehende synthetische Action des lebenden Protoplasmas, im Inneren der Leberzellen entstehen, zum Theile aus Kohlenstoff-ärmeren Substanzen (unter Oxydation der $CH_2$- zur CHOH-Gruppe), zum Theile aus fertigen CHOH-Gruppen, wie sie die Zuckerarten, das Glycerin, u. s. f., darbieten; insbesondere sind daher die Kohlenhydrate die bevorzugten Mutterstoffe, aus denen die Zellen, wenn auch unter primärer weitgehender Spaltung, das Glykogen in ausgedehntem Maasse synthetisch aufbauen, und die grosse fördernde Wirkung gerade der Zuckerzufuhr auf die Glykogen-Absonderung ist deshalb ohne Weiteres verständlich, und braucht nicht indirect gedeutet zu werden, z. B. durch Steigerung des Zerfalles von Eiweissstoffen, deren Verbrauch ja die Zuckerarten gerade herabsetzen. Die Annahme, das Glykogen werde durch Abspaltung aus Eiweiss oder Proteiden gebildet, würde allerdings das Entstehen

stets des nämlichen Glykogens bei Zufuhr der verschiedensten Kohlenhydrate, in anschaulicher Weise erklären; frühere Versuche MERING's (B. 24, R. 125) in dieser Richtung sind zwar nicht ganz einwandsfrei (WRIGHT und KÜLZ, Biol. 27, 181). nach neueren Forschungen von VOIT (Centr. 89, 606), KÜLZ (Centr. 91. 707), ZUNTZ und PRAUSNITZ (Biol. 29, 168), u. A., lässt sich aber die Möglichkeit dieses Vorganges keinesfalls mehr in Abrede stellen, und PAVY sowie CREMER (Biol. 29, 484) halten ihn sogar für einen normalen, stets stattfindenden. Bemerkenswerth ist es, dass Frösche bei reiner Eiweiss-Fütterung kein Glykogen ansetzen, bei reiner Kohlenhydrat-Fütterung aber vieles (MOSZEIK. Pf. 42, 556), und dass bei den Fütterungs-Versuchen von WOLFFBERG und MOSZEIK, NAUNYN, uud MERING (Pf. 14, 282), eine aus Eiweiss und Kohlenhydraten gemischte Kost mehr Glykogen ergab, als eine nur aus Kohlenhydraten bestehende, — was indessen MUNK (Pf. 58, 309) nicht bestätigt fand. Die Umkehrung der Glykogenbildung aus Eiweiss, nämlich der unmittelbare Uebergang von Glykogen in Albuminate, ist von BATAILLON und COUVREUR an den Seidenraupen beobachtet worden (Centr. 93b. 100); bei der Verpuppung derselben verschwindet das vorher massenhaft angehäufte Glykogen plötzlich, ohne dass irgendwelche Zuckerbildung stattfindet, während zugleich grosse Mengen Eiweiss und plasmatische Stoffe auftreten.

Durch Fütterung mit Fetten wird der Gehalt der Leber an Glykogen nicht erhöht (MERING, Pf. 14, 282), doch darf es deshalb nicht als ausgeschlossen gelten, dass innerhalb des Organismus Glykogen aus Fett entstehen könne (SEEGEN, Centr. 86. 809).

Die Eingabe oder Injection einer grossen Anzahl Stoffe, namentlich der Narcotica und Antipyretica, kann, oft schon bei Anwendung sehr geringer Mengen, die Glykogen-Anhäufung in der Leber und in den Muskeln erheblich beeinflussen, vermuthlich durch Störungen des regulirenden Einflusses den das Centralnervensystem ausübt (NEBELTHAU, Biol. 28, 138; LANGENDORFF. B. 20, R. 651; DEMANT, H. 10, 441), oder durch Störungen der Bildung, Abscheidung und Einwirkung der diastatischen und hydrolytischen Enzyme (EBSTEIN, Centr. 89b., 1028). Die Einzelheiten dieser Vorgänge, die oft sehr auffällig sind, wie z. B. die hohe Steigerung der Glykogenablagerung in der Leber nach gleichzeitiger Zufuhr von Kohlenhydraten und Ammonium-Verbindungen (RÖHMANN, Pf. 39, 21), entziehen sich noch fast voll-

ständig der Erklärung; nach SCHENCK (Pf. 57, 553) soll, in Fällen wie dem eben erwähnten, die Glykogen-bildende Function der Leber angeregt, die Glykogen-verzuckernde aber herabgesetzt werden, so dass nothwendigerweise eine Anhäufung des Glykogens erfolgen muss; auf welche Art dieses aber geschieht, bleibt natürlich auch hier dahingestellt.

Wie schon BERNARD hervorhob, ist die Hauptrolle des Glykogens der Leber die eines Reservestoffes, der im Bedarfsfalle rasch und vollständig in Traubenzucker verwandelt werden kann; so z. B. steigt nach Blutentziehnngen der Glykosegehalt des Blutes binnen einigen Stunden erheblich an, um dann wieder auf die Normalhöhe herabzusinken, und zwar geschieht dies auf Kosten des Leberglykogens, denn die Erscheinung bleibt aus, wenn man Glykogen-freie oder daran sehr arme Hungerthiere verwendet, oder die Leber abbindet (BERNARD; SCHENCK, Pf. 57, 553). Der Traubenzucker entsteht nicht erst im Blute, etwa aus dem der Leber entstammenden Glykogen (CHAUVEAU, C. r. 103, 974), — denn dieses wird in der Regel überhaupt nicht weiter transportirt, — sondern wird schon in der Leber selbst unter dem Einflusse des kreisenden Blutes gebildet, dann von diesem im Körper vertheilt, und dort entweder verbraucht, oder in Form von Reservestoffen wieder abgelagert (PRAUSNITZ, Centr. 90, 831); Störungen des Blutkreislaufes in der Leber hemmen daher auch die Glykosebildung, so z. B. sinkt der Zuckergehalt des Blutes um 42 bis 92 Proc., wenn man die Darmarterien unterbindet, und das Leberzellgewebe infolge Blutmangels nicht, oder nicht regelmässig functioniren kann (ARTHAUD und BUTTE, B. 24, R. 458 und 462; TANGL, Chz. 18, 533). Die eigentliche Verzuckerung des Leberglykogens erfolgt einerseits unter dem Einflusse des fortdauernden Stoffwechsels des Leberprotoplasmas, und ist in diesem Sinne als ein wahrer, vom centralen Nervensysteme regulirter, und daher durch zahlreiche Reize und Reizmittel (Curare, Chloroform, Morphin) zu fördernder oder zu störender Absonderungsprocess anzusehen (BERNARD; SEEGEN, Centr. 87, 1207 und Chz. 12, R. 108; ABELES, B. 21, R. 850; CAVAZZANI, Centr. 94, 779 und Chz. 19, R. 72). Andererseits wird sie, wie NASSE (Centr. 90b., 524; 89, 440), SALKOWSKI (Centr. 90b., 525), KAUFMANN (B. 24, R. 494), PATON (Centr. 94, 911), CAVAZZANI (Centr. 94b., 708), u. A., zeigten, durch Enzyme bewirkt. Nach RÖHMANN und BIAL (Pf. 55, 469) hängt die Grösse der Traubenzuckerbildung in Leber und Muskeln hauptsächlich vom Gehalte

der Lymphe an verzuckernden Enzymen ab, sowie von der Menge der vom Blute zum Gewebe der Leber und der Muskeln hin abgesonderten Lymphe; in diese wieder gelangen die Enzyme aus dem Serum des kreisenden Blutes (nicht aus den rothen Blutkörperchen), und vermöge ihres Enzymgehaltes ist die Lymphe daher im Stande, auch injicirtes Glykogen vollkommen zu verzuckern (RÖHMANN, Pf. 52, 157; BIAL, Pf. 52, 137).

Das Blut, welches die Lebervenen dem Herzen zuführen, ist nach vielen Beobachtern, z. B. DROSDOFF (H. 1, 233), FLÜGGE, (Biol. 13, 133), ABELES (Centr. 87, 1562), und SEEGEN (Pf. 34, 388), bedeutend zuckerreicher als das Carotis- und Pfortaderblut; nach ABELES z. B. betragen die Glykosegehalte (bei Hunden) 0,2 und 0,1 Proc., nach SEEGEN 0,23 und 0,19 Proc. BUNGE ist der Ansicht, dass diese Differenzen vielleicht Folgen der operativen Eingriffe, jedenfalls aber in keiner Beziehung sicher genug begründet seien; PAVY leugnet jedoch überhaupt, dass sie bestehen, vielmehr enthalte die lebende Leber nicht mehr Glykose, als alle übrigen Organe, in denen diese gleichfalls ein normaler und nie fehlender Bestandtheil sei, und das venöse und arterielle Blut sollen stets gleich viel Traubenzucker führen, wenn auch in einer, je nach den Umständen ziemlich wechselnden procentischen Höhe. — Das Blut und das Plasma der Jugularis enthalten nach HAMBURGER (Centr. 95, 230) nicht, wie sich erwarten liesse, weniger Zucker als die der Carotis; die Kohlensäure hat nämlich in hohem Grade das Vermögen, Zucker aus den Blutkörperchen in das Plasma überzuführen, während der Sauerstoff umgekehrt wirkt (und zwar auch in defibrinirtem und künstlich mit Zucker versetztem Blute), und durch diese, sich theilweise compensirenden Einflüsse, kommt eine, für die Regelung der Oxydationsvorgänge in den rothen Blutkörperchen, sowie des Stoffwechsels in den Geweben höchst wichtige, ausgleichende Thätigkeit zu Stande.

Pepton wird in der Leber ebenfalls verzuckert (SEEGEN, Pf. 28, 99; 37, 325; 41, 515; SEEGEN und KRATSCHMER, B. 13, 2080 und 14. 1575), und nach LÉPINE (C. r. 115, 304) kann man auch mittelst frischen arteriellen Hundeblutes aus Pepton bis 10 Proc. Glykose erhalten; nach GIRARD ist aber die Verzuckerung des Peptons in der Leber, falls sie überhaupt stattfindet, quantitativ ohne jeden Belang (Pf. 41, 294).

Eine weit wichtigere Rolle für die Zuckerbildung in der Leber kommt jedoch, nach SEEGEN, dem Eiweiss und dem Fette

zu. Obwohl nämlich das Glykogen unter dem Einflusse des Sauerstoff-haltigen Blutes in Glykose verwandelt werden kann, z. B. im überlebenden Muskel (SEEGEN, Centr. 87, 723), und auch postmortal (vermuthlich unter dem Einflusse von Enzymen) in Glykose überzugehen vermag (PANORMOFF, H. 17, 596; BORUTTEAU, H. 18, 513; BIAL, Pf. 55, 434), so soll es doch normaler Weise an der Bildung des Traubenzuckers so gut wie gar keinen Antheil haben, dieser soll vielmehr fast ausschliesslich aus Fett und Eiweiss hervorgehen (SEEGEN, Pf. 21, 515; 34, 388; 39, 121; Centr. 84, 876; 86, 809; 88, 612). Nicht nur die Leber vermag auf diese Weise Glykose zu bilden (z. B. die eines 20 kg schweren Hundes binnen 24 Stunden über 200 g), sondern auch das Muskelgewebe, und zwar unter Umständen selbst nach Exstirpation der Leber (RÖHMANN, Pf. 41, 411; MUNK, B. 20, R. 21); PAVY und auch CREMER halten den Vorgang der Glykose-Bildung aus Eiweissstoffen für einen normalen und ganz allgemeinen (Biol. 29, 484), nach BIAL hingegen ist er zwar äusserst wahrscheinlich, aber noch nicht völlig strenge erwiesen (Pf. 55, 434). Zweifellos festzustehen schien die Abspaltung von Traubenzucker aus Eiweiss bei der Glykosurie Glykogen-freier oder -armer Hungerthiere nach der Fütterung mit Phloridzin (s. unten), wobei die Stickstoff-haltigen Zersetzungsproducte der Albuminate gleichzeitig im Magen auftreten (PRAUSNITZ, Biol. 29, 168; CREMER und RITTER, Biol. 29, 176 und 256); da jedoch nach PICK (Centr. 94b., 55) die Glykosurie auch dann unvermindert fortdauert, wenn man todbringende Zerstörungen an der Leber vornimmt, so kann diese hierbei keinesfalls der Sitz der Zuckerbildung sein, sondern letztere muss ausserhalb der Leber erfolgen, und zwar vermuthlich auf Kosten zerfallender Gewebselemente (SEEGEN, Centr. 86, 809 und Pf. 37, 348; ZUNTZ und VOGELIUS, Centr. 93b., 100), Glykoproteïde (HAMMARSTEN, H. 19, 19), Nucleïnstoffe (KOSSEL, Centr. 93, 787; KOSSEL und NEUMANN, B. 27, 2215), u. s. f. Eine Betheiligung der Fettstoffe dürfte dabei nicht anzunehmen sein (MERING, Pf. 14, 282; GRANDIS, Centr. 90b., 755), obwohl allem Anscheine nach auch aus ihnen, unter gegebenen Umständen, auf directem oder indirectem Wege, Zuckerarten hervorzugehen vermögen.

Dass umgekehrt aus Kohlenhydraten im thierischen Organismus Fette entstehen, folgerten bereits DUMAS sowie BOUSSINGAULT und PERSOZ (C. r. 18, 531; 20, 1726; 21, 70) aus der Thatsache, dass ausschliesslich mit Honig genährte Bienen fortfahren

Wachs zu erzeugen, und dass die Zufuhr löslicher Kohlenhydrate bei Kühen die Beschaffenheit des Milchfettes, und namentlich dessen Gehalt an flüssigen Fettsäuren merklich beeinflusst, — wie neuerdings auch MEYER (Chz. 16, R. 50) bestätigt fand. Nach HANRIOT (C. r. 114, 371) sollen grössere Mengen Zucker, in verdünnter Lösung auf nüchternen Magen genossen, beinahe quantitativ in Fett übergehen, wobei der Respirationsquotient weit über die Einheit ansteigt, was bei einfacher Verbrennung nicht möglich wäre (HANRIOT und RICHET, Bl. III, 48, 82). Durch die Fütterungsversuche von CHANIEWSKI (Biol. 20, 179), MEISSL (Biol. 22, 63), RUBNER (Biol. 22, 372), TSCHERWINSKI (L. V. 29, 317), STROHMER (W. 88, 598), SOXHLET und VOIT (B. 20, R. 19), KÜHN (L. V. 44, 1), SOSKIN (L. V. 42, 157), u. A., ist die Fettbildung aus Zuckern und Kohlenhydraten, — allerdings nur eine allmähliche und nicht quantitative —, bei Wiederkäuern, Hunden, Schweinen, Gänsen, u. s. f., mit Sicherheit nachgewiesen, ohne dass es jedoch bisher gelungen wäre, über den vermuthlich sehr verwickelten näheren Hergang dieses synthetischen Processes Licht zu verbreiten. Auch ist die, aus derartigen Versuchen häufig gezogene Schlussfolgerung, die Kohlenhydrate vermöchten die Fette ohne Weiteres zu ersetzen, in dieser Ausdehnung eine irrige. Nach RUBNER (Biol. 19, 384) ist nämlich der physiologische Nutzeffect bei der Zersetzung im Körper (in runden Zahlen): für 1 g Kohlenhydrate 4100 Cal., für 1 g Fette 9300 Cal., für 1 g Albuminate 4100 Cal.; bei der physiologischen Verbrennung ist also zwar bis zu gewissem Grade eine Vertretung der Nährstoffe möglich, und es erwiesen sich z. B. 234 g Rohrzucker, 243 g Milchzucker, 265 g Traubenzucker, oder im Mittel 240 g einer Zuckerart als isodynam mit 100 g Fett; aber diese Isodynamie hat nur in diesem einen Sinne Gültigkeit, und kann keineswegs auf beliebige andere Vorgänge übertragen werden, z. B. etwa auf die Beschränkung des Eiweissumsatzes, hinsichtlich derer sich die Zuckerarten den Fetten in ganz anderer Weise überlegen zeigen.

Das Glykogen der Leber und der Muskeln, sowie der Zucker des in allen körperlichen Organen circulirenden Blutes, unterliegen fortwährenden Spaltungen und Oxydationen, und die Energie, welche bei diesen Spaltungen, sowie bei der Oxydation der Spaltungsproducte durch den in das Protoplasma der Muskelfasern eingedrungenen Sauerstoff frei wird, hat man nach BERNARD als die wesentliche Quelle der Wärme- und Arbeits-Pro-

duction des Organismus zu betrachten; das Fett und das Eiweiss des letzteren wird nach BERNARD in der Regel nicht angegriffen, so lange noch Glykogen vorhanden ist. Der Vorrath an Glykogen verschwindet bei der Leistung von Arbeit, er vermehrt sich dagegen, wenn man die Muskeln künstlich zur Ruhe zwingt, z. B. durch Durchschneidung ihrer zugehörigen Nerven (BERNARD, C. r. 48, 683; SEEGEN, Centr. 85, 1832; KÜLZ, Pf. 24, 42; MARCHÉ, Biol. 25, 163); ist ohne Nahrungszufuhr bloss eine gewisse, sehr geringe Wärmemenge zu produciren, wie z. B. beim Winterschlafe vieler Thiere, so sinkt der Glykogengehalt nur sehr langsam und allmählig, dagegen fällt er viel stärker und rascher, wenn es sich um Hungerthiere handelt, und zwar zuweilen in der Leber schneller als in den Muskeln (ALDEHOFF, Biol. 25, 187), zuweilen aber auch umgekehrt (LUCHSINGER, Pf. 18, 472); bei Hühnern z. B. ist nach sechs Hungertagen das Leberglykogen fast gänzlich verschwunden, das Muskelglykogen jedoch noch deutlich vorhanden, und bei Kohlenhydrat-Zufuhr ergänzt sich ersteres sehr rasch wieder, letzteres erst nach 12 bis 16 Stunden (HERGENHAHN, Biol. 27, 215). Ausserordentlich mehr als selbst tagelanges Hungern, erschöpft aber mehrstündige starke Bewegung und angestrengte Arbeitsleistung den Glykogenvorrath, und zwar besonders jenen der Leber (KÜLZ, Centr. 91, 707). In den Muskeln wird das Glykogen unter anfänglichem Steigen und darauf folgendem Fallen des Glykosegehaltes, ebenfalls der Thätigkeit entsprechend aufgezehrt (SEEGEN, Pf. 50, 319; ALDEHOFF, Centr. 89, 23; MOLINARI, Centr. 89 b., 372); die arbeitenden Muskeln verbrauchen etwa sechsmal mehr Glykose als die ruhenden, und auch nach dem Aufhören der Arbeit ist der Zuckerbedarf noch der fünf- bis zweifache des normalen, offenbar weil der erschöpfte Glykogenvorrath wieder ergänzt werden muss (SEEGEN, Centr. 85, 1832; MORAT und DUFOURT, Centr. 92 b., 798 und 93, 615). So lange die Leber dies vermag, führt sie, wie KAUFMANN (Centr. 87, 1222) und CHAUVEAU (C. r. 103, 974) zeigten, dem Blute, und damit den Muskeln, desto mehr Zucker zu, je mehr Arbeit oder Wärme zu produciren ist; kühlt man daher z. B. Kaninchen durch kaltes Wasser oder kalte Luft andauernd ab, so ist das Glykogen der Leber schon nach wenigen Stunden bis auf Spuren verschwunden (KÜLZ, Pf. 24, 1 und 46). Die Versuche, den Zuckerverbrauch des Wärme oder Arbeit erzeugenden Muskels quantitativ zu verfolgen und zu bestimmen, haben bisher nicht zu sicheren Ergebnissen geführt (SEEGEN, Centr. 94 b., 795; CAVAZZANI, Chz. 19,

R. 72); auch lässt sich nicht beurtheilen, inwieweit Ansichten wie z. B. jene FICK's (Centr. 93, 616) begründet sind, denen gemäss die Wärme durch Verbrennung von Fetten, die Arbeitsleistung aber durch die von Kohlenhydraten gewonnen und hervorgebracht werden soll.

Einen, den vorstehend erörterten Theorien von BERNARD (C. r. 48, 683), RUBNER (Biol. 15, 192), SEEGEN (Pf. 50, 319; Centr. 92b., 84), u. A., völlig entgegengesetzten Standpunkt, der sich wesentlich der älteren Lehre LIEBIG's nähert (A. 153, 1), nimmt PFLÜGER ein. Nach den Anschauungen dieses Forschers verbrennt der lebende Körper, und zwar auch der schwer arbeitende, in erster Linie nicht Kohlenhydrate oder Fette, sondern, so lange dieses in ausreichender Menge vorhanden ist, ausschliesslich Eiweiss. Führt man z. B. Hunden, neben überschüssigem Eiweiss und Fett auch noch Stärke zu, so wird diese nicht zersetzt, sondern in die thermisch äquivalente Menge Fett umgewandelt; die Entstehung von Fett aus Eiweiss, gemäss PETTENKOFER's und VOIT's Anschauungen, ist nach PFLÜGER durchaus unbewiesen, und weder Kohlenhydrate noch Fette, sondern allein Eiweissstoffe vermögen den Stoffwechsel des Organismus weit über das Bedürfniss hinaus zu steigern. Bei genügender Zufuhr von Eiweiss erfolgt aber die gesammte Muskelarbeit allein auf dessen Kosten, und da bei seinem Zerfalle weder Fette noch Kohlenhydrate entstehen, so können erstere auch nicht abgelagert, und letztere nicht zur Wärme- oder Arbeitsproduction verwendet werden (Pf. 50, 98, 330 und 396; 51, 229 und 317; 53, 329). Auch nach KUMAGAWA (Chz. 19, R. 58) entsteht unter normalen Verhältnissen Fett niemals direct aus Eiweiss; wird dieses dem Körper in einer, das gesammte Nahrungsbedürfniss überschreitenden Menge zugeführt, so hört die Zersetzung gleichzeitig aufgenommener Stickstoff-freier Substanzen fast ganz auf, und zwar werden die Fette als solche aufgespeichert, und die Kohlenhydrate nach Umwandlung in Fette. — Ueber analoge Anschauungen PAVY's s. weiter unten.

Unter den pathologischen Zuständen, die mit dem Umsatze der Kohlenhydrate zusammenhängen, nimmt die wichtigste Stelle die sog. Zuckerkrankheit oder der Diabetes ein. Bereits weiter oben wurde darauf hingewiesen, dass der Diabetes keine einheitliche Krankheitsform darstellt, dass vielmehr alle nur denkbaren Uebergänge und Zwischenstufen von den leichten Erscheinungen der sog. transitorischen Glykosurie (die oft als neben-

sächliche Folge bei Leiden der verschiedensten Art, heftigen Reizen, starken psychischen Erregungen, u. s. f., auftritt), zu jenen schweren Fällen hinüberführen, bei denen auch reine Fleischnahrung die andauernde Ausscheidung grosser Glykosemengen nicht zu verhindern vermag. Ueber Ursache und Wesen der Zuckerkrankheit sind zahlreiche umfassende Theorien aufgestellt worden, deren Gesammtheit eine ausgebreitete Literatur für sich bildet, und von denen an dieser Stelle nur die wichtigsten in ihren Grundzügen dargelegt werden können. Als Veranlassungen des Diabetes werden hauptsächlich betrachtet:

1. Erkrankung der Leber z. B. durch Hyperämie (BERNARD; SCHIFF), infolge deren eine übermässige Zuckermenge gebildet, und dem Blute zugeführt wird (BRUCE, Centr. 88, 16). Hiergegen ist jedoch, nach BUNGE, zu bemerken, dass bei specifischen, schweren Leberkrankheiten kein Zucker in den Harn übergeht; auch wächst nach starker Kohlenhydratzufuhr nur der Zuckergehalt des Harnes, nicht aber jener des Blutes, so dass die Glykosurie keine Folge gesteigerter Glykämie sein kann (SEEGEN, Centr. 87, 1207); umgekehrt erhöht z. B. bei Kühen Pilocarpin den Zuckergehalt des Blutes und der Milch, während der des Harnes ganz unverändert bleibt (CORNEVIN, C. r. 116, 263).

2. Erkrankung der Nieren, durch welche diese die Fähigkeit einbüssen, den Uebertritt abnormer Zuckermengen in den Harn zu verhindern. Gegen diese Theorie erhebt BUNGE den Einwand, dass sie nicht erkläre, warum, trotz dieses abnormen Uebertrittes von Zucker, der Zuckergehalt des Blutes der Diabetiker ebenfalls grösser als der normale ist; bei wirklichen Störungen der Nierenfunction, z. B. durch Eingabe von Phloridzin, erfolgt aber, zugleich mit einer ausserordentlich starken Abscheidung von Zucker im Harne, auch eine sehr erhebliche Abnahme des Blutzuckers.

3. Störung des respiratorischen Stoffwechsels (VOIT und PETTENKOFER); von diesem ist aber nachgewiesen, dass er nicht wesentlich von der Norm abweicht, und zwar selbst in sehr schweren Fällen (WEINTRAUD und LAVES, H. 19, 603). Bei genügender Zufuhr passender Nahrung wird von Diabetikern ebensoviel Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure abgegeben wie von Gesunden, und selbst eine einmalige grössere Zufuhr von Kohlenhydraten erhöht den respiratorischen Quotienten nicht unbedingt, weil keineswegs Zersetzung der Kohlenhydrate statt-

finden muss, sondern auch Aufspeicherung in Form von Glykogen erfolgen kann.

4. Excessive Ferment-Thätigkeit, welcher die „labile Constitution“ des erkrankten Plasmas nicht widerstehen kann (Wormmüller, Pf. 36, 172; Knaak, Centr. 89, 616), und ungenügende Regulirung der Thätigkeit diastatischer Enzyme infolge Kohlensäure-Mangels in den Geweben (Ebstein, Centr. 89b., 1028). Der Ort dieser Ferment-Thätigkeit lässt sich jedoch nicht angeben, auch liegen, nach Bunge, keine blossen Störungen und Schwankungen der Regulirung, bald nach dieser, bald nach jener Seite vor, sondern das Blut der Diabetiker ist immer und fortdauernd an Glykose reicher als das normale. Dass Syzygium- und Myrtillus-Präparate, sowie verschiedene andere Heilmittel, eine specifisch regulirende Wirkung auf die Thätigkeit der Enzyme ausüben sollen, ist durchaus strittig (Kobert und Krohl, Centr. 92, 177 und Chz. 15, 1471; Vix, Chz. 17, R. 124; Hildebrandt, Centr. 93, 357; Oefele, Chz. 17, R. 169; Bohland, Centr. 94b., 890; Falk, B. 20, R. 649).

5. Kohlenhydrat-Atrophie der Gewebe, so dass, infolge Degeneration der Zellen, im Organismus allerorten viel Glykogen auftritt, das die synthetische Kraft des erkrankten Organismus nicht auszunutzen vermag, und es als Glykose abscheidet (Krawkow, Centr. 92b., 798); für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht nach Kaufmann (C. r. 120, 567) namentlich die Thatsache, dass das Blut normaler Thiere im Liter 20 bis 25, das diabetischer aber bis 500 mg Glykogen enthält, also mit diesem nächsten Mutterstoffe des Traubenzuckers in hohem Grade überladen ist.

6. Verringerte Fähigkeit des Organismus, den der Nahrung entstammenden Traubenzucker über eine gewisse enge Grenze hinaus normal zu verwerthen, der Muskelgewebe, den Blutzucker auf normale Art weiter umzusetzen (Seegen, Centr. 88, 612), und insbesondere der Leberzellen, den ihnen zugeführten Zucker in normaler Weise festzuhalten (Pavy). — Nach Pavy, dessen Anschauungen sich von jenen Bernard's in allen hauptsächlichen Punkten durchgreifend unterscheiden, ist nämlich die sog. Glykogen-Theorie Bernard's gänzlich unrichtig, und namentlich zur Erklärung des Diabetes unbrauchbar. Das Pfortaderblut, das normaler Weise 0,6 bis 1,0 pro Mille Glykose enthält, nimmt allerdings, nach der Einfuhr von Kohlenhydraten in den Verdauungscanal, bedeutend (bis 1,5 bis 5 pro Mille) an Zucker (wesentlich

an Traubenzucker) zu, und transportirt diesen in die Leber; die gesunde Leber hält aber allen ihr zugeführten Zucker fest, und bewirkt regulatorisch eine gleichmässige Zusammensetzung des gesammten Blutes, denn das Blut der Lebervene hat in Wahrheit nicht einen grösseren, sondern genau den nämlichen Zuckergehalt wie alles andere venöse Blut, und dieses wieder keinen geringeren als das arterielle, — vielmehr liegen alle Differenzen, soweit sie nicht das allein wirklich zuckerreichere Pfortaderblut betreffen, innerhalb der Versuchsfehlergrenzen, oder sind auf ungeeignete Anstellung der Versuche und der Probeentnahme zurückzuführen. Indem die Leber den ihr zuströmenden Zucker, der übrigens auch den Proteïden der animalischen Nahrung entstammen kann, festhält, vermehrt sich ihr Gehalt an Glykogen, und vermag von seiner untersten Grenze (1 bis 2 pro Mille), und seinem gewöhnlichen Betrage (5 bis 40 pro Mille), bis zu einem weitaus höheren (60 bis 80 pro Mille, ja 120 bis 126 pro Mille) anzusteigen; dagegen enthält die lebende Leber nicht mehr Zucker als jeder andere Theil des Organismus, meist etwa 2 bis 3 pro Mille, und alle höheren Angaben sind irrig, und beruhen auf ungenügender Hemmung, bezw. Ausserachtlassung, der ausserordentlich rasch eintretenden postmortalen Umwandlung und Zersetzung des Glykogens. Enthält nun die Leber keine irgend erhebliche Menge Zucker, so kann dieser offenbar normaler Weise auch nicht in das Blut übergehen, und ebenso wenig aus diesem, beim Durchgange durch die Capillaren, auf eine bisher geheimnissvolle Art verschwinden, oder durch besondere sog. glykolytische Enzyme wieder zerstört werden. Der, in den Organismus eingeführte Zucker wird nach PAVY in ganz anderer Weise und an ganz anderer Stelle verbraucht: Die protoplasmatische Thätigkeit der Darmzotten bildet nämlich einerseits aus Peptonen und Kohlenhydraten Proteïde, andererseits bewirkt sie, dass Kohlenhydrate in die Proteïd-Molecüle des thätigen Plasmas selbst aufgenommen werden, worauf dann aus diesen, unter regulatorischem Einflusse der Blutzufuhr, eine Abspaltung von Fetten erfolgt, so dass also eine indirecte Umwandlung der Kohlenhydrate zu Fetten statthat. Der gesunde Organismus verarbeitet demnach die Hauptmengen der Kohlenhydrate sogleich an der geeignetsten Stelle, nämlich im Darme, zu wichtigen, dort verwerthbaren bezw. resorbirbaren Verbindungen, und nur der Rest derselben wird der Leber zugeführt; wo die Darmzotten wenig entwickelt, und nicht energisch thätig sind, wie bei den Vögeln (insbesondere

z. B. bei den Gänsen), setzt daher die Leber die Fettbildung aus den Kohlenhydraten noch weiter fort. Was die Umwandlung von Zucker in Glykogen betrifft, so ist diese nach Pavy keine specifische Function der Leberzellen, sondern kann durch das Protoplasma des ganzen Organismus, und zwar auch auf Kosten des aus Proteïden abgespaltenen Zuckers, bewirkt werden, so dass man im Allgemeinen anzunehmen hat, dass alles Glykogen an jenen Stellen des Körpers, an denen es sich vorfindet, auch unmittelbar entstanden sei.

Lässt nun, nach Pavy, die Leber, entgegen Bernard's Annahmen, im normalen Zustande keinen Zucker hindurch, so entsteht, wiederum entgegen Bernard, der Diabetes gerade dann, wenn Glykose durch die Leber in die allgemeine Circulation, also in das gesammte Blut gelangt, und in diesem in freiem Zustande vorhanden ist. Sofort tritt dann auch Zucker im Harne auf, denn dies geschieht nicht erst, wie Bernard glaubte, wenn der Zuckergehalt des Blutes ein gewisses Maximum überschreitet, sondern bei jeder Vermehrung desselben über die regelmässige (d. h. die in allen Theilen des Körpers gleichmässig vorhandene) Höhe hinaus, und zwar fast proportional dieser Vermehrung. Der Uebergang vom normalen zum pathologischen Zustande erfolgt daher ganz allmählich, und hängt sowohl vom Grade der eingetretenen Störung in der Function des Organismus, als auch von der Höhe der Zufuhr an Kohlenhydraten (auch in Gestalt animalischer Proteïde) ab; ob die schwerste Form des Diabetes, die sich in der Abspaltung von Glykose aus zerfallenden Körpergeweben äussert, eine selbstständige, oder nur eine Folge-Erscheinung darstellt, und ob sie von Eingriffen bestimmter Enzyme begleitet ist, bleibt vorerst noch ungewiss. Auch die eigentliche Natur der erwähnten Störungen ist unsicher; sie betreffen vermuthlich die Functionen des Protoplasmas der Darmzotten und der Leberzellen, und werden durch abnorme Sauerstoffarmuth des Blutes bedingt, die selbst wieder mit vasomotorischen Paralysen der Gefässe des Chylus-bereitenden Apparates zusammenhängen dürfte.

7. Geschwächtes Assimilations-Vermögen des Blutserums für Kohlenhydrate, welches bewirkt, dass das Eiweiss der Gewebselemente nicht ausreichend neu gebildet und ergänzt werden kann (Arnaud, C. r. 112, 148); infolge dessen zerfallen die Albuminate und Glykoproteïde der Gewebe und Organe, und das Eiweiss und Fett werden vom Körper an Stelle des Traubenzuckers, der sie

sonst vor der Verbrennung schützt, aufgebraucht (Lusk, Centr. 91, 715; Hanriot, C. r. 114, 371; Gautier, C. r. 114, 374; Hammarsten, H. 19, 19). So lange daher der Organismus noch eine, wenn auch beschränkte Fähigkeit besitzt, gewisse Zuckermengen zu verwerthen, lässt sich durch Zufuhr von Rohrzucker oder Milchzucker eine entsprechende Herabsetzung des Eiweiss-Verbrauches erreichen (Voit, Biol. 29, 129; Leo, Centr. 93b., 603). Ganz besonders wirksam erweist sich hierbei, infolge ihrer schon mehrfach erwähnten leichten Verbrennlichkeit, die Fruktose, von der häufig grosse Dosen (bis 55 g) assimilirt werden, ohne dass Zucker im Harne auftritt (Külz, Biol. 20, 165; Worm-Müller, Pf. 34, 576; Helbig, Centr. 93b., 104; Haycraft, H. 19, 137). Nach Weintraud und Laves (H. 19, 603 und 629) steigt, auch bei schweren Diabetikern, auf Eingabe grosser Dosen Fruktose (nicht aber Glykose) der Respirations-Coëfficient, die Fruktose wird also offenbar verbrannt, entweder direct, oder nach vorheriger Umwandlung in Glykogen; naturgemäss verhalten sich aber nicht alle Individuen gleich, namentlich genügt bei schwereren Fällen schon eine geringe Ueberschreitung einer gewissen Maximaldose Fruktose, um sofort beträchtliche Mengen Zucker im Harne auftreten zu lassen (Bohland, Centr. 93b., 890; White, Centr. 95, 167; Grube, Centr. 95, 167). Dieser Zucker besteht jedoch nicht ausschliesslich aus Fruktose, sondern enthält auch vielen Traubenzucker (bis 60 Proc. der verabfolgten Menge Fruktose), der entweder aus Fruktose oder intermediär gebildetem Glykogen entstanden, oder aus dem Zerfalle von Gewebstheilen des Körpers selbst hervorgegangen sein kann (Borchardt und Finkelstein, Centr. 94, 215; Haycraft, a. a. O.; Weintraud und Laves, a. a. O.). Inulin wird nach White (a. a. O.) ebenfalls verbrannt, jedoch wächst zugleich auch die Ausscheidung des Zuckers, und zwar meist weit stärker, als der zugeführten Inulinmenge entspricht.

8. Herabsetzung der Fähigkeit der Zuckerzerstörung, sowohl der primären Spaltung, als vermuthlich auch der Oxydation der Spaltungsproducte (Külz, a. a. O). Nach Bunge ist jedoch die Behauptung, der Oxydation müsse stets eine Spaltung vorausgehen, ungerechtfertigt, wie z. B. der Uebergang von Glykose in Glykuronsäure lehrt, und bestehen bliebe daher nur die Annahme einer verringerten Fähigkeit des Organismus, Traubenzucker zu zersetzen; diese Zersetzung geschieht aber in den Muskeln, es wären also Störungen der chemischen Vorgänge in diesen, und

als deren Ursache wiederum Störungen im centralen Nervensysteme vorauszusetzen, z. B. organische Nerven- und Hirnleiden. Verletzungen, Erschütterungen, heftige Erregungen, u. s. f. (BUNGE; LANGENDORFF, B. 20, R. 681; GIBIER, C. r. 118, 939). Als Beweis für das Stattfinden unvollständiger Oxydation hat man häufig das Vorhandensein gewisser charakteristischer Begleitstoffe des Zuckers im Harne angesehen, besonders des Acetons, der Essigsäure, der Acetessigsäure, der $\beta$-Oxybuttersäure, u. s. f., welche u. A. auch auftreten, wenn man z. B. Hunden die Uretheren unterbindet und ihnen grosse Dosen Zucker (1 Proc. des Körpergewichtes) injicirt (HARLEY, Centr. 94, 290). Jedenfalls kann aber die unmittelbare Quelle dieser Stoffe nicht in den Kohlenhydraten gesucht werden, da starke Zufuhr der letzteren ihre Menge bedeutend vermindert (BAGINSKY, Centr. 87, 1091; WEINTRAUD. Centr. 94 b., 891), da sie ferner auch unabhängig von jeder Kohlenhydratzufuhr, und ohne jede bestimmte Beziehung zu dieser vorkommen (WOLPE, Centr. 87, 278; ROSSBACH, Centr. 87, 1437; BRETET, J. ph. V, 15, 145), und da endlich ihr Erscheinen sich keineswegs als specifisches Symptom des Diabetes erweist (KÜLZ, Biol. 23, 329). Vermuthlich entstehen sie durch Spaltungsprocesse des Eiweisses.

9. Erkrankungen des Pankreas, dessen Exstirpation, z. B. bei Hunden, nach MERING, MUNK, LÉPINE (C. r. 110, 742), und HÉDON (C. r. 112, 1027 und 115, 292), anhaltende starke Zuckerausscheidung im Harne bewirkt, und zwar nach den genannten Forschern regelmässig, nach HÉDON's neueren Arbeiten (C. r. 117, 238) aber, sowohl bei Hunden als bei Kaninchen zuweilen nur in geringerer oder vorübergehender Weise. Die Entfernung des Pankreas hat nach LÉPINE und BARRAL (C. r. 110, 742; 112, 604) zur Folge, dass das Blut und der Chylus eines eigenthümlichen Zucker-zerstörenden Enzymes ermangeln, das aus einer ursprünglich diastatischen Substanz vermöge eines Hydratationsprocesses hervorzugehen scheint (LÉPINE, C. r. 120, 139); durch Injection des normalen Chylus anderer Thiere, und nach TORUP (Chz. 18, 533) auch durch Verfütterung von Pankreas-Extract und gewissen pankreatischen Nucloproteïden, lässt sich dieses Enzym jedoch künstlich ersetzen. LÉPINE und BARRAL bezeichnen es als glykolytisches (C. r. 110, 1314; 112, 146 und 411), und glauben, dass es dem Blute ein besonderes glykolytisches Vermögen ertheile; misst man dieses durch den procentischen Zuckerverlust, den das Blut bei einstündigem Erwärmen auf

38 bis 39° erleidet, so findet man ės bei Gesunden >25, bei Diabetikern und Entpankreasten aber nur 1,6 bis 5,5 (Lépine und Barral, C. r. 112, 604 und 113, 118; Lépine und Metroz, C. r. 117, 154); durch zahlreiche Eingriffe und Medicamente ist es übrigens innerhalb ziemlich weiter Grenzen veränderlich (Lépine und Barral, C. r. 113, 729 und Centr. 92, 998; Butte, C. r. 112, 347), und wird auch durch nervöse Reize, sowie durch Reizungen der peripheren Nervencentren, merklich beeinflusst (Röhmann und Bial, Pf. 55, 469; Levene, Centr. 94 b., 562). Von Arnaud (C. r. 112, 244), Munk und Rosenstein (Centr. 91, 713), Arthaud und Butte (B. 24, R. 465), Seegen (Centr. 92, 759), Paderi (Centr. 94, 510), und Pavy wird Lépine's glykolytische Theorie für unrichtig, von Kraus (Centr. 92 b., 1079) und Schenck (Pf. 55, 203) für mindestens sehr unsicher erklärt; nach Arthus (Centr. 92, 172) ist die Glykolyse eine Function der Leukocyten, nach Spitzer (Centr. 94 b., 954) stellt sie eine ganz allgemeine protoplasmatische Eigenschaft dar, die nicht an das Leben der Zellen, und noch weniger an das Blut allein gebunden ist, und gewisse Beobachtungen von Lépine selbst (C. r. 120, 139) gereichen dieser Anschauungsweise zur Stütze. Auch Röhmann und Spitzer (B. 28, 568) kommen zum Schlusse, dass es schwerlich ein einheitliches und specifisches zuckerzerstörendes Enzym geben könne, dass vielmehr die wässerigen Extracte aus Zellen der verschiedensten Organe, und daher auch der Blutkörperchen, (nicht aber die Körperflüssigkeiten selbst!), im Stande seien, molecularen Sauerstoff zu erregen, und hierdurch die Zersetzung des Zuckers und anderer schwer oxydirbarer Stoffe zu vermitteln. Bunge hält nur soviel für feststehend, dass der Pankreas durch seine Stoffwechselproducte die (beiden?) nervösen Centra beeinflusse, welche die zuckerbildende Function der Leber reguliren, und ebenso jene, welche den Glykogenumsatz in den Muskeln regeln, ohne dass es jedoch zur Zeit möglich wäre, über das Wesen dieser Vorgänge ein klares Bild zu gewinnen. Bemerkenswerth ist es, dass entpankreaste Hunde noch grosse Mengen Stärke und Fruktose zu verdauen, zu resorbiren, und in Leberglykogen umzuwandeln vermögen, dass sie aber diese Fähigkeit gänzlich verlieren, wenn man gleichzeitig die Mundspeicheldrüsen resecirt (Voit und Minkowski, Biol. 28, 257; Hess, Centr. 93, 433); nach Kaufmann (C. r. 120, 567) zeigt sich auch das Blut entpankreaster Hunde ebenso mit Glykogen überladen, wie das diabetischer (siehe oben).

Vom natürlichen Diabetes unterscheidet sich der künstliche, z. B. der durch den BERNARD'schen Zuckerstich (Verletzung der Medulla oblongata des Rückenmarkes) hervorgerufene, wesentlich dadurch, dass er meist nur einige Stunden dauert, nämlich bis Leber und Muskeln glykogenfrei sind, und dass er daher, unter sonst gleichen Umständen, nicht eintritt, wenn Leber und Muskeln kein Glykogen enthalten, z. B. bei Hungerthieren, oder nach andauernder erschöpfender Arbeit (SEELIG und LUCHSINGER, Pf. 18, 472); offenbar verliert die Leber durch Innervations-Störungen die Fähigkeit, Glykogen zurückzuhalten. Nach Exstirpation der Leber bewirken sonst sehr kräftige Mittel, z. B. Strychnin, keine Zuckerabscheidung mehr, ausser bei Fröschen, bei denen sie anscheinend auf Kosten des Muskelglykogens erfolgt (LANGENDORFF, B. 20, R. 651; Centr. 87, 1228). Was übrigens die erwähnte Wirkung des Strychnins, sowie des Morphins, Cocaïns, Amylnitrits, Kohlenoxydes, Cyans, u. s. f., anbelangt, so ist sie nicht als eine directe anzusehen, sondern wesentlich als eine durch Lähmung der Respiration bedingte: infolge des Sauerstoffmangels werden alle normalen Oxydationsvorgänge gestört, die Herzthätigkeit nimmt ab, die Blutcirculation wird verlangsamt, die Alcalescenz des Blutes sinkt, u. s. f. (ZUNTZ und ARAKI, Centr. 91, 759; H. 15, 535 und 546; 19, 422; ZILLESEN, H. 15, 387). Beseitigt man den Sauerstoffmangel, z. B. durch ausreichende künstliche Athmung, so unterbleibt auch die Zuckerausscheidung (SAUER, Pf. 49, 423), während umgekehrt Respirations-Störungen anderer Art, z. B. durch andauernde Abkühlung von Warmblütlern, ebenfalls eine solche hervorrufen (ARAKI, H. 16, 453). Sobald das arterielle Blut arm an Sauerstoff wird, macht sich in der Leber und in den Muskeln eine erhebliche Zunahme der Milchsäure bemerklich (ZILLESEN, a. a. O.); keinesfalls entsteht diese Milchsäure aber ausschliesslich aus Traubenzucker oder Glykogen (MEYERHOLD, Centr. 92b., 835), und der Verlauf ihrer Bildung, obwohl diese ein allgemeiner protoplasmatischer Vorgang zu sein scheint, ist bisher noch unerklärt (HOPPE-SEYLER, B. 25, R. 685; ARAKI, H. 19, 422).

Eine eigenthümliche Form des Diabetes tritt bei manchen Thieren, z. B. Hunden ein, indem sie, bei Stärkezufuhr nach längerem Hungern, grosse Mengen Glykose, bis 20 Proc. der Stärke und 4 Proc. des Harnes, zur Abscheidung bringen; diese stets nur vorübergehende Erscheinung, dürfte darauf beruhen, dass der hungernde Organismus die Stärke abnorm rasch in

Traubenzucker umwandelt, während der Körper diesen nicht ebenso rasch zu resorbiren vermag (HOFMEISTER, Centr. 90, 834; KOLISCH, Centr. 92b., 878).

Ob das, von EWALD (Chz. 19, R. 31) beobachtete Auftreten von starkem Diabetes nach Eingabe von Schilddrüsen-Extract ein vereinzeltes Vorkommen war, oder ob zwischen beiden Umständen ein innerer Zusammenhang besteht, ist bisher unaufgeklärt geblieben; wahrscheinlicher ist aber die erstere Annahme.

---

# Nachträge und Ergänzungen.

Zu Seite 2.

Einen Phenyläther des Glykolaldehydes, $C_6H_5.O.CH_2.COH$, gewann POMERANZ (M. 15, 739) durch Verseifung des entsprechenden Acetales $C_6H_5.O.CH_2.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.C_2H_5}{O.C_2H_5}$, das durch Einwirkung von Phenolnatrium auf Monochloracetal entsteht; er liefert ein bei gewöhnlicher Temperatur beständiges Hydrat $C_8H_8O_2 + H_2O$.

Zu Seite 3.

Den Diäthyläther des Dioxyacetons, $\begin{array}{l} CH_2.O(C_2H_5) \\ CO \\ CH_2.O(C_2H_5) \end{array}$, erhielt GINTL (M. 15, 803) durch trockene Destillation des Kalksalzes der Aethylglykolsäure; es ist ein bei 189—194° siedendes Oel von aromatischem Geruche und süsslich-brennendem Geschmacke, löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, und Chloroform, wird aus der wässerigen Lösung durch Kaliumcarbonat wieder abgeschieden, reducirt alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung (unter Spiegelbildung), verbindet sich mit Natriumbisulfit, und liefert ein öliges Hydrazon. Identisch mit diesem Aether ist der von GRIMAUX und LEFÈVRE (C. r. 107, 914), sowie von ERLENBACH (A. 269, 14) aus Aethoxacetyl-Oxacetsäure-Ester dargestellte.

Zu Seite 7.

Auch neueren Angaben STONE's (N. 71, 40) gegenüber, hält CROSS daran fest, dass keineswegs nur Pentosen und Pentosane, sondern auch gewisse Cellulosen Furfurol liefern, dessen Entstehung daher für jene Körperclassen nicht charakteristisch sei (N. 71, 68; Am. 17, 286). Namentlich sollen die natürlichen, in den Gramineen vorkommenden sogen. Oxycellulosen, Furfurol-

ergebende Derivate der Hexosen und Hexosane, sogen. Furfuroide, enthalten; aber auch in den eigentlichen Cellulosen, die keinesfalls als einfache Condensationsproducte, d. h. als Polyaldosen vom Stärketypus, betrachtet werden dürfen, ist die Gegenwart derartiger Derivate, wenigstens für gewisse Fälle, sehr wahrscheinlich (CROSS, BEVAN und BEADLE, N. 71, 121; Chz. 19, 457). Behandelt man z. B. solche Cellulosefasern mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,6, und verdünnt dann mit Wasser, so erhält man, neben einem normalen Cellulosehydrate, grössere Mengen löslicher Substanzen, die bis 50 Proc. Furfurol ergeben, jedoch keine der anderen charakteristischen Pentosenreactionen zeigen.

Dass die sog. Lignocellulosen ebenfalls derartige Gruppen enthalten, haben BALY und CHORLEY wahrscheinlich gemacht (B. 28, 922).

Zu Seite 9.

Der Gehalt an Pentosen und Pentosanen beträgt nach STIFT (Ö. 24, 290) in 100 Thln. frischer Substanz, bezw. bei Rüben in bei 70 bis 80° vorgetrockneter, folgende Procentsätze: Wiesenheu 21,64 und 19,06; Melassenfutter 15,93 und 14,02; Rapskuchen 11,50 und 10,12; Leindotterkuchen 9,07 und 7,99; Gerstenschrot 7,96 und 7,01; Reisfuttermehl 5,73 und 5,04; Sesamkuchen 3,87 3,40; Pferdebohnen 3,43 und 3,02; Zuckerrüben 1,96 — 3,28 und 1,73 — 2,89; Möhren 1,13 und 0,99; Spinat 1,02 und 0,90; Sauerkraut 0,96 und 0,88; Melasse 0,59 — 1,96 und 0,52 — 1,73 Proc.

Zu Seite 10.

Pentosen oder Pentosane entstehen nicht nur, wie HAMMARSTEN (H. 19, 19) beobachtete, bei tieferer Zersetzung der Glyko- oder Nuclo-Proteïde des Pankreas, sondern, wie es scheint, auch aus analogen Bestandtheilen des Muskelgewebes. Nach SIEGFRIED (B. 28, 515) enthalten die Muskeln die sog. Phosphorfleischsäure, ein zu den Paranucleonen gehöriges Muskel-Nucleon, das einen Nahrungsstoff der Muskeln bildet, und bei deren Thätigkeit verbraucht wird; als wesentliche Bestandtheile dieses Nucleons sind Phosphorsäure, Fleischsäure oder Antipepton $C_{10}H_{15}N_3O_5$, und ein Kohlenhydrat anzusehen, während Eiweissgruppen fehlen, und bei der Hydrolyse treten u. A. Bernsteinsäure, p-Milchsäure, und ein Pentosen-ähnlicher Zucker auf, der stark reducirend wirkt, die Furfurolreaction zeigt, ein krystallisirtes Benzoat, und ein ebensolches Osazon liefert.

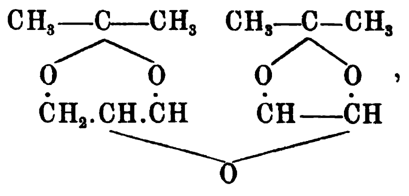
Pseudonucleïn, das bei der Pepsindigestion des Caseïns gebildet wird, enthält keine Kohlenhydratgruppe (SEBELIEN, Chz. 19, 557).

Zu Seite 22.

Methyl-Arabinosid gewinnt man nach FISCHER (B. 28, 1156; N. Z. 34, 181) in guter Ausbeute (32 Proc.) und auf einfachere als die ursprünglich beschriebene Weise, indem man 1 Thl. fein gepulverte Arabinose mit 4 Thln. acetonfreiem, über Kalk getrocknetem, 0,25 Proc. gasförmige Salzsäure enthaltendem Methylalkohol eine halbe bis eine Stunde rückfliessend kocht, die Lösung im Einschlussrohre oder Autoclaven 50 Stunden am Wasserbade erwärmt, sie auf ein Drittel ihres Volumens concentrirt, womöglich einige fertige Krystalle einrührt, 12 Stunden stehen lässt, und die anschiessenden Nadeln aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die zu erwartende isomere Verbindung konnte bisher noch nicht isolirt werden.

Zu Seite 24.

Arabinose-di-Aceton. Schüttelt man 1 Thl. fein gepulverte Arabinose mit 20 Thln. reinem, trockenem, unter guter Kühlung mit 0,5 Proc. Salzsäuregas versetztem Aceton 20 Stunden lang bei Zimmertemperatur, dampft das mit Silbercarbonat und Thierkohle behandelte Filtrat (das FEHLING'sche Lösung nicht reduciren darf) am Wasserbade ein, nimmt den Syrup mit 10 Thln. Aether auf, löst die, beim langsamen Verdunsten erstarrende Masse in 3 Thln. Alkohol, versetzt bei 30° mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, und kühlt stark ab, so krystallisirt das Arabinose-di-Aceton in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 41,5—43°. Es hat die Formel $C_{11}H_{18}O_5$ und vielleicht die Constitution




ist sehr flüchtig, destillirt mit Wasserdampf unter Verbreitung eines beissenden Geruches, kann in kleiner Menge erhitzt unzersetzt sublimirt werden, zeigt für $c = 2,4$ $\alpha_D^{20} = +5,4°$, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, und Ligroïn, wenig in kaltem Wasser, fast gar nicht in heissem Wasser (so dass sich die kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen trübt), und wird schon durch 0,1 pro-

centige kochende Salzsäure leicht zerlegt (FISCHER, B. 28, 1163; N. Z. 34, 181).

Zu Seite 24.

Arabino-Chloralose $C_7H_9O_6Cl_3$ bildet sich nach HANRIOT (C. r. 120, 153) in zwei Modificationen, wenn man 25 g Arabinose, 50 g wasserfreies Chloral, und 15 Tropfen Salzsäure eine Stunde auf 100° erhitzt, mit Dampf destillirt, und den Rückstand abfiltrirt. Die $\alpha$-Arabino-Chloralose ist in Wasser ziemlich löslich, schmilzt bei 124°, giebt ein Dibenzoat vom Schmelzp. 138°, und ein amorphes Acetat. Die $\beta$-Arabino-Chloralose bildet weisse Krystalle vom Schmelzp. 183° und ist im Vacuum unzersetzt destillirbar, löst sich wenig in kaltem Wasser (in 342 Thln.) und Chloroform, leicht in Alkohol, Aether, und Ligroïn, und zeigt in wässeriger Lösung die Drehung $\alpha_D = -23{,}2°$. Das Triacetat und Dibenzoat krystallisiren, und schmelzen bei 92° bezw. 138°; Permanganat oxydirt zu einer Säure vom Schmelzp. 257°; Salzsäure und Orcin ergeben Blaufärbung. Auf das Rückenmark wirkt diese Verbindung erregend, auf die Gehirncentren hypnotisch ein, und zwar in höherem Grade als Glykoso-Chloralose.

Zu Seite 26.

Die Hydrazone der Zuckerarten können nach HERZFELD (B. 28, 442) durch Kochen mit Benzaldehyd in ihre Componenten zerlegt werden.

Zu Seite 36.

Die Pentosen-Bestimmungs-Methode COUNCLER's ist nach WELBEL und ZEISEL (Chz. 19, 814) ungenau, da eine Condensation des Furfurols mittelst Phloroglucin nur unter ganz bestimmten Bedingungen in stets gleichmässiger Weise erfolgt, nämlich dann, wenn in Gegenwart 12procentiger Salzsäure auf 1 Thl. wasserfreies Furfurol 1,25 — 3 Thle. wasserfreies reines Phloroglucin kommen. COUNCLER's Phloroglucin enthielt jedoch Diresorcin, ausserdem war für Entfernung der in Alkohol löslichen, in wechselnden Mengen auftretenden Nebenproducte nicht gesorgt, und endlich bemerkte dieser Forscher nicht, dass das (stets chlorhaltige) Condensationsproduct schon beim Trocknen an der Luft Zersetzung erfährt; die von ihm angegebenen quantitativen Beziehungen zwischen Furfurol und Condensationsproduct treffen

daher nur sehr annähernd zu. — Methylfurfurol liefert kein analoges grünschwarzes Condensationsproduct; mit Anilinacetat färbt es sich gelbroth.

Zu Seite 51.

Methyl-Xyloside. Erwärmt man 1 Thl. fein gepulverte Xylose mit 10 Thln. reinem, trockenem Methylalkohol, der 0,25 Procente gasförmige Salzsäure enthält, bis alles gelöst ist, erhitzt im Autoclaven 40 Stunden auf 100°, verdampft die mit Silbercarbonat neutralisirte und mit Thierkohle behandelte Lösung am Wasserbade zum dicken Syrup, löst diesen in 1 Thl. Essigäther, und lässt 24 Stunden stehen, so krystallisiren 20 bis 25 Proc. $\beta$-Methyl-Xylosid, das man durch Lösen in 90 Thln. heissem Essigäther, und längeres Stehen dieser, auf $^2/_3$ ihres Volumens concentrirten Lösung reinigt. Das $\beta$-Methyl-Xylosid, $C_6H_{12}O_5$, bildet salmiakähnliche Nadeln, oder (aus heissem Alkohol gewonnen) charakteristische dreieckige Krystalle vom Schmelzp. 155—156°, schmeckt süss, ist in Wasser und heissem Alkohol leicht, in heissem Aceton schwieriger (in 20 Thln.), in heissem Essigäther schwer (in 100 Thln.) löslich, zeigt für $c = 9{,}1$ die Drehung $\alpha_D^{20} = -65{,}9$ und nach einer Stunde $-65{,}3°$, und wird durch Emulsin und Hefeninfusion nicht hydrolysirt.

$\alpha$-Methyl-Xylosid krystallisirt beim Stehen der oben erwähnten essigätherischen Mutterlauge, und bildet, aus 30 Thln. heissem Essigäther umkrystallisirt, Büschel langer Nadeln oder Platten vom Schmelzp. 91—92°; es schmeckt süss, ist in Alkohol und Aceton recht leicht, in heissem Essigäther ziemlich leicht (in 33 Thln.), und auch in Aether löslich, zeigt für $c = 9{,}3$ die Drehung $\alpha_D^{20} = +153{,}2°$, und wird von Emulsin und Hefeninfusion nicht verändert (Fischer, B. 28, 1157; N. Z. 34, 181).

Zu Seite 51.

Xyloso-Chloralose, $C_7H_9O_5Cl_3$, erhielt Hanriot (C. r. 120, 153) auf dem nämlichen Wege wie die Arabinose-Verbindung, jedoch nur in einer Modification. Sie schmilzt bei 132°, löst sich in etwa 100 Thln. Wasser von 14,6°, zeigt die Rotation $\alpha_D = -13{,}6°$, liefert ein in Wasser wenig lösliches Dibenzoat und ein schwierig krystallisirendes Acetat, und giebt mit Orcin und Salzsäure eine blaue Färbung. Auf den Organismus wirkt sie nur langsam und schwach ein.

Zu Seite 60.

Prunoso-Chloralose, das Einwirkungsproduct von Chloral auf Prunose, scheint von den analogen Derivaten der Arabinose und Xylose verschieden zu sein, was für die, von MAQUENNE angezweifelte Sondernatur der Prunose spräche (HANRIOT, Chz. 19, 456).

Zu Seite 63.

Nach PERKIN und GELDARD (Chz. 19, 962) ist Rhamnose in den Gelbbeeren nicht nur in Verbindung mit Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$, und Rhamnetin (d. i. Quercetin-Methyläther) $C_{16}H_{12}O_7$, sondern auch mit Rhamnazin (d. i. Quercetin-Dimethyläther) $C_{17}H_{14}O_7$ vorhanden; von dem, in den Gelbbeeren enthaltenen Enzyme scheint das Glykosid des Rhamnazins am leichtesten zersetzt zu werden.

Zu Seite 67.

Rhamnose-Anhydrid, das schon DEHN in Gestalt strahliger Krystalle beobachtete, lässt sich nach FISCHER (B. 28, 1162; N. Z. 34, 181) regelmässig krystallisirt erhalten, indem man das Rhamnose-Hydrat durch mehrtägiges Erhitzen in einer Schale am Wasserbade entwässert, die geschmolzene Masse nach dem Erstarren pulvert, trocknet, in 40 Thln. heissem trockenem Aceton löst, die Lösung auf $^1/_3$ ihres Volumens eindampft, die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle bei 100° trocknet, und nochmals aus Aceton krystallisirt; man erhält so das Anhydrid $C_6H_{12}O_5$ in weissen Nadeln vom Schmelzp. 122—126°.

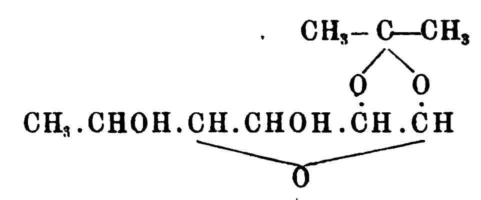
Zu Seite 72.

Methyl-Rhamnosid, $C_7H_{14}O_5$. Erwärmt man 1 Thl. wasserfreie Rhamnose mit 5 Thln. Methylalkohol der 0,25 Proc. Salzsäuregas enthält 40 Stunden auf 100°, behandelt mit Silbercarbonat und Knochenkohle, dampft ein, löst den Syrup in 5 Vol. Essigäther, und lässt 12 Stunden stehen, so scheidet sich Methyl-Rhamnosid in grossen, farblosen, bitter schmeckenden Krystallen vom Schmelzp. 108—109° ab; es ist in kleiner Menge unzersetzt destillirbar, zeigt für $c = 9,1$ die Drehung $\alpha_D^{20} = -62,5^0$, und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether (FISCHER, B. 28, 1158).

Zu Seite 72.

Aceton-Rhamnosid. Schüttelt man 1 Thl. fein gepulverte wasserfreie Rhamnose mit 20 Thln. reinstem, trockenem, 0,2 Proc.

Salzsäure enthaltendem Aceton 10 bis 15 Minuten bei Zimmertemperatur, dampft das mit Silbercarbonat und Thierkohle behandelte Filtrat am Wasserbade ein, laugt den Syrup mit 10 Thln. trockenem Aether aus (wobei Reste Zucker zurückbleiben), verdunstet, zieht den Rückstand nochmals mit 5 Thln. Aether aus, fügt der Lösung 1 Vol. Ligroïn zu, giesst vom ausfallenden Syrupe sofort ab, und lässt die Flüssigkeit stehen, so krystallisirt das Aceton-Rhamnosid, und die eingedickte Mutterlauge ergiebt bei analoger Behandlung noch eine zweite Krystallisation. Aus wenig heissem Aether, unter Ligroïnzusatz (bis zur beginnenden Trübung) umkrystallisirt, bildet es schöne, klare, oft sternförmig gruppirte Prismen von bitterem Geschmacke, die bei 90—91° schmelzen, in kleiner Menge erhitzt schon unterhalb 100° sublimiren, bei 1 mm Druck fast unzersetzt destilliren, und sich in Wasser, Alkohol, und Aether leicht, in Ligroïn nur wenig lösen. Die Verbindung hat die Formel und Moleculargrösse $C_9H_{16}O_5$, und vielleicht eine der nachstehenden Constitutionen:



oder

$CH_3.CHOH.CH.(CHOH)_2.CH.O.C\!\!<\!\!{CH_3 \atop CH_3}$ (Brücke: O zwischen den beiden CH)

Sie zeigt die Drehung $\alpha_D^{20} = +17{,}5^0$ (für $c = 8{,}3$), wirkt nicht reducirend, wird bei einstündigem Kochen mit 10 Thln. Salzsäure von 0,1 Proc. völlig hydrolysirt, von Emulsin und Hefeninfusion aber nicht verändert (FISCHER, B. 28, 1162; N. Z. 34, 181).

Zu Seite 84.

Die Identität des in gewissen Gerbstoffen vorkommenden Zuckers mit d-Glykose stellte BÖTTINGER neuerdings für Sumach und Vallonea bestimmt fest (A. ph. 233, 125).

Zu Seite 86.

Hefe vermag nach MORRIS (N. 71, 196) auch in trockenem Zustande Stärkepaste zu verflüssigen, und reine Stärke in Traubenzucker überzuführen.

Zu Seite 90.

Cellulose-lösende Enzyme treten insbesondere bei der Keimung der Samen zahlreicher höherer Pflanzen auf, z. B. der Dattel-, Spargel-, und Zwiebelsamen (REISS, Bot. 7, 322), sowie bei der Keimung der Getreidearten, namentlich der Gerstenkörner (LINTNER, Centr. 94b., 499).

Zu Seite 90.

Aus den Membranen einiger Pilze zog WINTERSTEIN (H. 19, 521; B. 26, 3098 und 28, 774) mehrere, schon in verdünnten Laugen lösliche, zu d-Glykose hydrolysirbare Kohlenhydrate aus. Der Steinpilz, Boletus edulis, enthält Paradextran, $C_6H_{10}O_5$, das durch Alkohol als weisse oder gelbliche, amorphe, feinfaserige Masse gefällt wird, mit Wasser eine opalisirende gefärbte Lösung giebt, in Kupferoxydammoniak unlöslich, in fünfprocentiger Kalilauge leicht löslich ist, sich mit Jod und Chlorzinkjod gelb färbt, und durch Schwefelsäure allmählich zu Traubenzucker hydrolisirt wird. — In Polyporus betulinus ist Paraisodextran $C_6H_{10}O_5$ vorhanden, eine weisse, amorphe, nicht reducirende Masse; in kaltem Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich, in concentrirten Säuren und sechsprocentiger Natronlauge langsam löslich, zeigt in dieser Lösung für $c = 4$ etwa $\alpha_D = +240^0$, und wird aus ihr durch Alkohol, Chlorcalcium, Chlorammonium, Ammonium-, Natrium-, und Magnesium-Phosphat, sowie durch Säuren, ausgefällt; mit Jod und Schwefelsäure färbt es sich schön blau, und die (nur langsam erfolgende) Hydrolyse ergiebt allein Traubenzucker. — Ein ganz ähnliches Kohlenhydrat $C_6H_{10}O_5$, das Pachyman, enthält Pachyma Cocos, doch zeigt dasselbe keine deutliche Drehung, und färbt sich mit Jod und Schwefelsäure nicht blau sondern gelb.

Zu Seite 91.

CLAUTRIAU (Chz. 19, 906) glaubt, dass das Glykogen der Thiere und Pflanzen stets die nämliche Grundsubstanz vom Drehungsvermögen $\alpha_D = +189{,}18^0$ darstelle, und dass gewisse chemische und namentlich physikalische Unterschiede verschiedener Glykogenarten schon durch deren leichte Veränderlichkeit und Angreifbarkeit genügend zu erklären seien.

Zu Seite 91.

Nach CREMER (Biol. 31, 183) bildet sog. Carenz-Hefe, d. h. solche, die durch sog. Selbstgährung glykogenfrei geworden ist,

neues Glykogen aus Glykose, Fruktose, und Rohrzucker bei 28° schon binnen einigen Stunden, und aus Galaktose und Mannose binnen einigen Tagen; Sorbinose, Milchzucker, Arabinose, Rhamnose, Glycerin, und Glykogen vermag sie jedoch nicht zu assimiliren.

Zu Seite 93.

Traubenzucker als normalen Bestandtheil des menschlichen und thierischen Blutes hat zuerst (um 1850) SCHMIDT nachgewiesen.

Zu Seite 94.

Auch nach PAVY ist es zweifellos, dass der normale menschliche Harn stets geringe Mengen von Traubenzucker (0,05 Proc.) enthält, der in Form des Osazones isolirt und erkannt werden kann; gegentheilige Behauptungen sind jedenfalls auf die grossen Schwierigkeiten der Identificirung der Glykose zurückzuführen, so z. B. entziehen sich Mengen Traubenzucker, die in wässeriger Lösung noch mit grösster Sicherheit erkennbar sind sogleich dem Nachweise, wenn man sie in Harn (auch in ganz normalem) löst.

Zu Seite 98.

Zur Darstellung und Bestimmung des Glykogens hält auch KISTIAKOWSKY das Verfahren BRÜCKE's für das geeignetste, und empfiehlt, 25 bis 50 g der zerkleinerten Substanz entweder mittelst Alkalilösung von 0,1 bis 0,3 Proc., oder durch fünf- bis sechsmaliges Auskochen und Abpressen mit Wasser zu extrahiren, nach dem Concentriren mit Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid zu behandeln, und das Filtrat mit Alkohol zu fällen.

Zu Seite 103.

Aus dem Eiweiss des Hühnereies kann, nach PAVY, mit Bestimmtheit durch Einwirkung von Säuren oder Pepsin Glykose erhalten werden, und zwar 0,19 bis 0,25 Proc. Aus anderen thierischen und pflanzlichen Proteïnstoffen spalten Säuren, sowie Pepsin, einen Zucker ab, der zwar Glykose enthalten kann, jedoch nicht mit ihr identisch zu sein scheint: er ist amorph, in Wasser und Alkohol von 90 Proc. leicht löslich, in absolutem Alkohol fast unlöslich, leicht dialysirbar, zeigt keine Rotation, vermag nicht zu gähren, bräunt sich mit Alkalien unter Ver-

breitung eines Caramelgeruches, löst Kupferoxydhydrat, wirkt stark reducirend, wird durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt, liefert ein krystallisirtes Benzoat, scheidet, mit Phenylhydrazin 2 bis 3 Stunden am Wasserbade erhitzt, beim Erkalten ein in Garben und Büscheln dichter, runder, in Alkohol leicht löslicher Nadeln vom Schmelzp. 189 bis 190° krystallisirendes Osazon ab, und färbt sich mit salzsaurem $\alpha$-Naphtol tiefviolett, mit Thymol intensiv roth. Den nämlichen Zucker glaubt PAVY auch aus der Muskelsubstanz isolirt zu haben, die meist 0,2 bis 0,4 Proc., zuweilen 0,5 bis 0,6 Proc., und ausnahmsweise 0,9 Proc. desselben ergiebt; er wirkt reducirend, jedoch nur halb so stark wie Traubenzucker.

Zu Seite 103.

Ein Mucin, das alle für diese Körperclasse charakteristischen Reactionen zeigt, und bei der Hydrolyse durch verdünnte Säuren oder Trypsin u. A. eine reducirende Substanz ergiebt, fand ISHII (L. V. 45, 434) im wässerigen Extracte der Yamswurzel (Dioscorea japonica) auf; das Vorkommen von Mucinen auch im Pflanzenreiche erscheint hierdurch bewiesen.

Zu Seite 116.

Amorpher Traubenzucker, längere Zeit bei 105° erhalten, wird schon binnen Kurzem theilweise, und binnen 12 Stunden völlig krystallinisch (TANRET, J. ph. VI, 1, 147).

Zu Seite 178.

Saccharomyceten sollen nach JUHLER und JÖRGENSEN (Centr. 95, 696) unter gewissen Bedingungen aus den Conidien von Aspergillus Oryzae hervorgehen, so dass ihre Abstammung von höheren Pilzen (Schimmelpilzen) keinem Zweifel mehr unterliege; nach HANSEN (Centr. 95, 696) bleibt jedoch, selbst wenn die gemachten Wahrnehmungen wirklich zutreffen, dieses Verhältniss insolange fraglich, als es nicht gelingt, aus typischen Saccharomyceten auch wieder Aspergillen zu entwickeln, da blosse Aehnlichkeiten und Analogien bei Untersuchungen dieser Art erfahrungsgemäss leicht irreführen, und daher nicht entscheidend sein können. — Wie indessen JÖRGENSEN beobachtete (Chz. 19, R. 119), lassen sich aber auch die auf den Trauben und auf dem Weine vorkommenden Schimmelpilze der Gattungen Dematium, Chalara, Aspergillus, und Sterigmatocystis, unter bestimmten Bedingungen

durch eine Reihe allmählicher Uebergangsformen in Vegetationen des Saccharomyces ellipsoideus, der eigentlichen Weinhefe, überführen.

Zu Seite 180.

Die Entstehung von Bernsteinsäure bei der alkoholischen Gährung hatten bereits BEISSENHIRTZ (1818), SCHMIDT (1848) und SCHUNCK (A. 66, 174) wahrgenommen, jedoch nicht als regelmässige Begleiterscheinung derselben erkannt.

Zu Seite 181.

Die Bestandtheile der Vor- und Nachlauf-Oele des Kirschbranntweines unterwarf WINDISCH einer ausführlichen Untersuchung (Centr. 95, 859).

Zu Seite 184.

Hefe vermag, nach DUCLAUX und KAYSER (Bl. B. 8, 246), in Berührung mit der von ihr vergohrenen Flüssigkeit (z. B. Bier) bleibend, im Uebrigen jedoch hermetisch abgeschlossen, ihre Lebensfähigkeit selbst fünfzehn Jahre lang zu erhalten; die Zellen getrockneter Hefe bleiben fünf Jahre lang lebensfähig, und die Sporen reproduciren auch nach drei Jahren noch gährungstüchtige Hefe.

Zu Seite 188.

Die anregende Wirkung minimaler Mengen Kupfersalze auf die alkoholische Gährung bestätigte KRÜGER (Centr. 95, 696).

Zu Seite 205.

Eine, der Oxydationsgährung analoge Wirkung kann nach BERTRAND (C. r. 120, 266) und LINDET (C. r. 120, 370) zweifellos auch durch gewisse pflanzliche Enzyme bewirkt werden, die vermuthlich sogar eine sehr allgemeine Verbreitung besitzen.

Zu Seite 210.

Dass Sauerstoffzutritt die Gährungsenergie keineswegs vermindert, wie auf Grund unzutreffender Rechnungen behauptet worden ist, geht nach IWANOWSKY (Ö. 24, 216) klar aus der Beobachtung hervor, dass Hefe, in dünner Schicht auf porösen Thonplatten ausgebreitet, nur zur Hälfte in Zuckerlösung eintauchend, und von dieser nur befeuchtet aber nicht bedeckt, trotzdem kräftige Gährung bewirkt.

Zu Seite 213.

Die, gegen PASTEUR's Gährungstheorie von BROWN vorgebrachten Einwände und Berechnungen hält VAN LAAR für unzureichend (Bl. B. 8, 251), weil der Einfluss des Luftzutrittes, und der des in den Nährflüssigkeiten gelösten Sauerstoffes, nicht genügend berücksichtigt worden sei.

Zu Seite 221.

Pentacetyl-Glykose entsteht nach TANRET (C. r. 120, 194), je nach der angewandten Acetylirungsmethode, nicht nur in zwei, sondern in drei isomeren Modificationen. Lässt man auf 3 g Glykose und 12 g Essigsäureanhydrid nur 0,05 bis 0,5 g Natriumacetat oder 0,01 g Chlorzink einwirken, so bildet sich das $\alpha$-Pentacetat, dessen Krystalle bei 130° schmelzen, das im Vacuum schon unterhalb dieser Temperatur sublimirbar ist, sich leicht in Alkohol, Aether, und Benzol, sehr leicht in Wasser und Chloroform löst, und $\alpha_D = + 4^0$ zeigt. Nimmt man statt 0,01 g Chlorzink 0,2 g, so krystallisirt das $\beta$-Pentacetat vom Schmelzp. 86°, das sich in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser und Chloroform sehr leicht löst, und die Drehung $\alpha_D = + 59^0$ besitzt. Kocht man das $\alpha$- oder $\beta$-Acetat einige Minuten mit $^1/_{20}$ Thl. Chlorzink und 2 Thln. Essigsäureanhydrid, so erhält man das $\gamma$-Pentacetat; dieses schmilzt bei 111°, ist leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in heissem Wasser, Chloroform, und Benzol löslich, und zeigt $\alpha_D = + 101{,}75^0$. Das Pentacetat von ERWIG und KÖNIGS ist nach TANRET ein Gemisch der Modificationen $\alpha$ und $\beta$, die sich mittelst Alkohol und Aether unschwer aus demselben abscheiden lassen.

Die geschmolzenen Pentacetate erstarren alle drei amorph, und schmelzen dann bei 50, 35, und 50°; beim Umkrystallisiren, oder bei längerem Schmelzen werden sie jedoch wieder krystallinisch, und zwar unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, und zeigen dann wieder den höheren ursprünglichen Schmelzpunkt (TANRET, C. r. 120, 630). Die Moleculargrösse und die Rotation beider Modificationen sind (bei allen drei Pentacetaten) die nämlichen (TANRET, J. ph. VI, 1, 147).

Ueber Natur und Constitution des dritten Pentacetates ist bisher Näheres nicht bekannt.

Zu Seite 224.

Glyoxylsäure bildet mit Traubenzucker eine Verbindung, deren Reindarstellung jedoch, ihrer grossen Zersetzlichkeit wegen, bisher nicht gelang (BÖLTINGER, A. ph. 233, 125).

Zu Seite 227 bis 229.

α-Methyl-Glykosid kann nach der neueren, beim Methyl-Arabinosid erwähnten Vorschrift, ebenfalls viel vortheilhafter und rascher dargestellt werden, als nach der alten. Man erhält davon sogleich etwa 45 Proc. der Glykose, und die Mutterlauge, mit 2,5 Thln. des salzsäurehaltigen Alkohols nochmals 40 Stunden auf 100° erwärmt, und dann concentrirt, liefert noch 35 Proc. der Verbindung, in Gestalt feiner farbloser Nadeln; durch Umkrystallisiren aus 18 Thln. heissem Alkohol, Lösen in Wasser, und allmähliches Verdunsten, gewinnt man prachtvolle, scharf ausgebildete, mehrere cm lange Krystalle. — Statt Traubenzucker kann man zur Bereitung des α-Methyl-Glykosides auch Stärke verwenden, von der 1 Thl., beim 15-stündigen Kochen mit 10 Thln. Methylalkohol (1 Proc. Salzsäure enthaltend) fast vollkommen gelöst wird.

β-Methyl-Glykosid scheidet sich aus der oben erwähnten Muttterlauge ab, wenn man sie, zum Syrup eingedickt, mehrere Wochen, oder, bis zur beginnenden Trübung mit Aether versetzt, drei bis acht Tage stehen lässt; durch Absaugen, Abpressen, und fractionirtes Krystallisiren aus absolutem und aus 80procentigem Alkohol, unter Bestimmung der Löslichkeit und der Rotation, kann man es vom beigemischten α-Methyl-Glykoside trennen, und etwa 10 Proc. vom Gewichte der Glykose in reiner Form erhalten (FISCHER, B. 28, 1151; N. Z. 34, 181).

Durch das Invertin des Saccharomyces Marxianus wird α-Methyl-Glykosid nicht hydrolysirt, durch die Glykase des Schizosaccharomyces octosporus nur langsam (FISCHER u. LINDNER, B. 28, 958).

Zu Seite 229.

d-Glykose-Dimethylacetal, $CH_2OH.(CHOH)_4.CH.(O.CH_3)_2$, das Analogon der Glykose-Mercaptale, entsteht wahrscheinlich bei der Darstellung des α- und β-Methyl-Glykosides mittelst verdünnter Salzsäure zugleich mit den beiden Glykosiden (oder sogar primär?); die beste Ausbeute erhält man aber, wenn

man 1 Thl. fein gepulverten wasserfreien Traubenzucker mit 20 Thln. Methylalkohol, der 1 Proc. Salzsäure enthält, bei Zimmertemperatur zehn bis zwölf Stunden (bis zur völligen Lösung) schüttelt, die mit Silbercarbonat neutralisirte Lösung im Vacuum eindampft, und den Rückstand mit Essigäther auslaugt. Beim Verdunsten hinterbleibt das Glykose-Dimethylacetat als farbloser, süsser, leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aceton und Essigäther löslicher Syrup, der nicht reducirend wirkt, und sich nicht mit Phenylhydrazin verbindet. Diastase, Emulsin, und Hefeninfusion verändern ihn nicht; verdünnte methylalkoholische Salzsäure bildet zunächst die beiden Methyl-Glykoside (und zwar das $\alpha$-Glykosid vorwiegend), wobei zwischen den drei Substanzen ein Gleichgewichtszustand eintritt, — vermuthlich weil die Reaction auch umkehrbar ist; bei Einwirkung von warmen wässerigen Säuren entsteht d-Glykose (Fischer, B. 28, 1146; N. Z. 34, 181).

Zu Seite 229.

$\alpha$-Aethyl-Glykosid lässt sich mittelst verdünnter Salzsäure ebenso wie die Methylglyköside gewinnen, jedoch ist es vortheilhaft, 72 Stunden lang zu erwärmen; die Lösung concentrirt man direct, kocht den Syrup (der etwa doppelt so viel wiegen soll wie der angewandte Traubenzucker) mit 25 Thln. Essigäther einige Stunden rückfliessend aus, verdunstet hierauf den Essigäther, löst den Rückstand in 1 Thl. absolutem Alkohol, und lässt mehrere Tage stehen; die Mutterlauge giebt, in 2 bis 3 Thln. heissem Aceton gelöst, eine zweite Krystallisation. Man erhält die Verbindung so in schönen, wasserhellen Säulen vom Schmelzp. 113—114°; sie ist süss, nicht hygroskopisch, in Wasser und heissem Alkohol leicht, in Aether kaum löslich, zeigt für $c = 9$ die Drehung $\alpha_D^{20} = + 150{,}6^{\circ}$, und wird durch Hefeninfusion gespalten. Erwärmt man 1 g derselben mit 10 ccm Methylalkohol, der 0,05 g Salzsäuregas enthält, 30 Stunden auf 100° und concentrirt auf $^1/_3$ des Volumens, so krystallisiren etwa 0,4 g $\alpha$-Methylglykosid, und umgekehrt lässt sich auch dieses auf analogem Wege in $\alpha$-Aethylglykosid überführen.

$\beta$-Aethyl-Glykosid zu isoliren, ist bisher nicht gelungen; die Glykoside des Propylalkoholes, Isopropylalkoholes, und Glycerins, lassen sich mittelst verdünnter Salzsäure ebenfalls sehr leicht darstellen, während für die des Amyl- und Benzylalkoholes die ältere Methode vorzuziehen bleibt (Fischer, B. 28, 1153; N. Z. 34, 181).

Zu Seite 242.

Glykose-di-Aceton. Zur Darstellung dieser Verbindung geht man, wegen der fast völligen Unlöslichkeit des Traubenzuckers in Aceton, vom Glykose-Dimethylacetal aus. Man schüttelt 20 g fein gepulverte wasserfreie Glykose mit 400 g trockenem, 1 Proc. Salzsäure enthaltendem Methylalkohol 6 bis 8 Stunden bei Zimmertemperatur, lässt 40 Stunden stehen, verdunstet die mit Silbercarbonat neutralisirte Lösung im Vacuum bei 30—35°, löst den Syrup in 100 ccm Aceton, verdunstet nochmals, schüttelt den Syrup mit 350 ccm reinen, 0,5 Proc. Salzsäure enthaltenden Acetons 10 Stunden lang, behandelt die Lösung, nach zweitägigem Stehen bei 33°, mit Silbercarbonat und Thierkohle, concentrirt am Wasserbade, laugt den Syrup mit Aether aus, verdunstet, und nimmt den Rückstand nochmals mit Aether auf. Die zu 50 ccm eingedampfte ätherische Lösung versetzt man mit 2 Vol. Ligroïn, giesst nach 10 Minuten vom ausgeschiedenen Oele ab, und lässt in der Kälte 12 Stunden stehen; die Krystalle (6 g) reinigt man durch Kochen mit 200 Thln. Ligroïn, oder löst sie in 4 bis 5 Thln. warmem Aether, und setzt in eine Kältemischung. Die Verbindung hat die Formel $C_{12}H_{20}O_6$, bildet feine, bitter schmeckende Nadeln vom Schmelzp. 107 — 108°, ist leicht sublimirbar, zeigt $\alpha_D^{20} = -18{,}5°$ (für $c = 4{,}9$), löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, und warmem Aceton, schwer in Ligroïn (in 200 Thln.), wenig in heissem Wasser (in 7 Thln.), und wird aus der wässerigen Lösung durch Natronlauge gefällt. Durch einstündiges Kochen mit Salzsäure von 0,1 Proc. wird sie völlig gespalten; Emulsin und Hefeninfusion verändern sie nicht (Fischer, B. 28, 1165; N. Z. 34, 181).

Zu Seite 245.

Eine Verbindung von d-Glykose und Ammoniak beobachtete Stone (Am. 17, 191) beim längeren Stehen einer absolut alkoholischen Lösung wasserfreien Traubenzuckers, in die Ammoniak eingeleitet worden war. Sie hat die Formel $C_6H_{12}O_6 . NH_3$, krystallisirt in schneeweissen, süss schmeckenden Warzen vom Schmelzp. 123°, löst sich leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol, zeigt die Drehung $\alpha_D = +22$ bis 22,7° (ohne Birotation), wirkt schwach reducirend, gährt nicht oder nur sehr langsam, scheint mit Phenylhydrazin nicht unmittelbar zu reagiren, und wird durch Schwefelwasserstoff analog dem Aldehydammoniak in eine schwefelhaltige krystallisirte Verbindung übergeführt.

Zu Seite 251.

Glykose-Nitrobenzhydrazid, $C_{13}H_{17}N_3O_8$, fällt bei einstündigem Kochen gleicher Theile Glykose und Nitrobenzoylhydrazin mit Alkohol von 96 Proc. krystallinisch aus; es bildet weisse Nadeln, löst sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in Methylalkohol, und ziemlich leicht in heissem Wasser, wobei, unter Uebergang der anfänglichen Linksdrehung in Rechtsdrehung, theilweiser Zerfall erfolgt; beim Kochen mit Wasser und Benzaldehyd findet dieser rasch und vollständig statt (HERZFELD, Z. 45, 116).

Zu Seite 299.

Von der Benutzung des GOOCH'schen Tiegels zur Reduction des Kupferoxydules, welche MENZEL empfahl, ist nach KOMERS und PETZIWAL (Ö. 24, 294) aus verschiedenen Gründen durchaus abzurathen.

Zu Seite 301.

Die Bestimmung des Kupferoxydules durch Lösen in Salpetersäure und elektrolytische Fällung beschrieb PAVY schon 1878, und fand diese Methode sehr genau, jedoch langwierig und unbequem zu handhaben; neuerdings empfiehlt sie jedoch OPPERMANN abermals (Centr. 95, 899).

Zu Seite 306.

Die PAVY'sche Arbeitsmethode mittelst ammoniakalischer Kupferoxydlösung wurde kürzlich von PESKA (Z. B. 19, 372; N. Z. 34, 165) wieder aufgenommen, und durch Herstellung eines Luftabschlusses mittelst einer Schicht Paraffinöl verbessert.

Zu Seite 310.

Glykose lässt sich nach LINTNER und KRÖBER (Chz. 19, R. 142) quantitativ als Glykosazon bestimmen, indem man eine Lösung, die in 20 ccm nicht mehr als 0,2 g Glykose, 1 g Phenylhydrazin, und 1 g Essigsäure von 50 Proc. enthalten darf, 1½ Stunden (bei Gegenwart von Dextrin 2 Stunden) kocht, das Osazon siedend abfiltrirt, es mit 60—80 ccm heissen Wassers wäscht, und auf einem gewogenen Filter drei Stunden trocknet. Je 1 Thl. Osazon entspricht 1 Thl. (in Gegenwart von Dextrin oder Maltose 1,04 Thle.) Glykose. Bei Anwesenheit von Rohr-

zucker fällt das Resultat stets etwas zu hoch aus, weil dieser bei längerem Kochen ebenfalls etwas angegriffen wird, und 1 Thl. Osazon 1,33 Thle. völlig invertirter Saccharose, bezw. 1,43 Thle. Fruktose entspricht.

Zu Seite 315.

Reines Benzoësäuresulfinid schmilzt nach HEFELMANN (Centr. 95, 968) bei 224°, was für dessen Erkennung beachtenswerth ist; eine Krystallwasser-haltige Natriumverbindung desselben,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N.Na + 2H_2O,$$

ist die neuerdings in den Handel gekommene sog. Krystallose, welche derbe, rhombische, an der Luft verwitternde Prismen bildet, und durch Salzsäure leicht zerlegt wird.

Zu Seite 322.

α-Methyl-l-Glykosid wird ebenso bereitet wie das d-Glykosid, und gleicht diesem in jeder Hinsicht, doch zeigt es etwa $\alpha_D = -156{,}9^0$, und wird durch Emulsin und Hefeninfusion nicht verändert.

β-Methyl-l-Glykosid wurde in farblosen, in Aceton löslichen Krystallen, bisher jedoch nicht ganz rein, gewonnen; Emulsin und Hefeninfusion hydrolysiren es nicht (FISCHER, B. 28, 1152; N. Z. 34, 181).

Zu Seite 322.

α-Methyl-i-Glykosid krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung eines Gemenges gleicher Theile der d- und l-Verbindung in feinen Nadeln vom Schmelzp. 163—166°; es zeigt keine Drehung, und seine racemische Natur steht nicht zweifellos fest (FISCHER, B. 28, 1153; N. Z. 34, 181).

Zu Seite 327.

Mannan enthält bis zu 50 Proc. die Wurzel von Conophallus Konnjaku, deren Extract in Japan als Volksnährmittel dient (TSUJI, L. V. 45, 436).

Zu Seite 328.

d-Mannose entsteht nach GRÜSS (Bot. 12, 60) auch bei andauernder Wirkung gewisser diastatischer Enzyme auf Mannanhaltige Reservecellulosen, z. B. auf jene der Datteln.

Zu Seite 335.

d-Mannose-Benzhydrazid erwähnt HERZFELD (Z. 45, 116).

Zu Seite 352.

Die angekündigte nähere Beschreibung der Idosen ist bisher noch nicht erfolgt.

Zu Seite 356.

Ein Galakto-Araban ist nach STONE (Am. 17, 196) im Gummi der australischen Acacia decurrens enthalten, giebt 25,42 Proc. Furfurol und 11,39 Proc. Schleimsäure, und liefert bei der Hydrolyse Arabinose und Galaktose.

Zu Seite 365.

d-Galaktonsäure lässt sich nach KOHN (Chz. 19, 814) durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Suspension ihres Kalksalzes leicht ätherificiren; ihr in freiem Zustande nicht beständiger Ester scheidet sich in Form einer unlöslichen Doppelverbindung mit Chlorcalcium ab, und liefert ein Pentacetat (Schmelzp. 102°), das durch Säuren oder Alkalien glatt verseift wird, wobei man d-Galaktonsäure zurückerhält.

Das krystallisirte Amid (Schmelzp. 172°) und Anilid (Schmelzp. 210°) der Galaktonsäure sind leicht darstellbar.

Zu Seite 386.

$\alpha$-Methyl-Galaktosid, $C_7H_{14}O_6$, wird wie das analoge Glykosid dargestellt, doch neutralisirt man mit Silbercarbonat und behandelt mit Thierkohle, bevor man zum Syrup eindampft; verrührt man diesen mit 4 Thln. Aceton, und verreibt die sich ausscheidende zähe Masse wiederholt mit frischem Aceton, so erstarrt sie allmählich zu einem krystallisirten Gemische der $\alpha$- und $\beta$-Verbindung. Kocht man die fein zerriebenen Krystalle mit 20 Thln. Essigäther 15 bis 20 Minuten rückfliessend aus, so krystallisirt aus dem Filtrate das $\alpha$-Galaktosid, und aus der Mutterlauge kann, durch zwei- bis dreimalige Wiederholung der nämlichen Operation, noch mehr davon gewonnen werden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus 1 Thl. heissem Wasser gereinigt, zeigt das $\alpha$-Methylgalaktosid, $C_7H_{14}O_6 + H_2O$, für $c = 9{,}1$ die Drehung $\alpha_D^{20} = +179{,}3°$; Emulsin zerlegt es nicht.

$\beta$-Methyl-Galaktosid bleibt in kleiner Menge (5 Proc.) im Rückstande; es bildet weisse Krystalle vom Schmelzp. 173 bis 175°,

löst sich leicht in Wasser, schwer in heissem absolutem Alkohol (in 25 Thln.), zeigt in zehnprocentiger wässeriger Lösung noch keine deutliche Drehung, in kalter mit Borax gesättigter Lösung jedoch $\alpha_D^{20} = + 2{,}6^0$ (für $c = 8{,}5$), und wird durch Emulsin hydrolysirt.

Concentrirt man die ursprüngliche Glykosidlösung zum Syrup ohne vorher zu neutralisiren, so entsteht infolge secundärer Einwirkung der Säure (die auch bei der Behandlung reinen $\alpha$-Galaktosides mit methylalkoholischer Salzsäure bemerklich ist), noch ein drittes Product, das durch Zusatz von 5 bis 6 Thln. absoluten Alkohols als amorphes weisses Pulver gefällt wird; es ist in Wasser und heissem Essigäther leicht, in Alkohol und Aceton schwer löslich, wirkt nicht reducirend, und wird durch heisse verdünnte Säuren mit Leichtigkeit in Galaktose verwandelt (Fischer, B. 28, 1154; N. Z. 34, 181).

Zu Seite 407.

Chondroïtinschwefelsäure lässt sich nicht nur in der Nasenscheidewand und im Ohrenknorpel des Schweines nachweisen, sondern auch im Tracheal- und Larynxknorpel des Rindes, im Skelettknorpel der Rochen und Haifische, in der sog. Amyloidleber, in den hyalinen, elastischen, und Bindegewebe-Knorpeln des Rindes, u. s. f., so dass sie offenbar nicht nur einen constanten, sondern sogar einen specifischen Theil des Knorpelgewebes bildet, und für das Vorhandensein des letzteren selbst da charakteristisch sein dürfte, wo dieses, wie z. B. in den Wänden der grossen Arterien, bisher histologisch noch nicht nachgewiesen werden konnte. Auch pathologische Knorpelbildungen an Menschen enthalten oft bedeutende Mengen Chondroïtinschwefelsäure (Mörner, H. 20, 357).

Zu Seite 408.

Gilson macht darauf aufmerksam (B. 28, 821), dass er zuerst das Vorkommen von Chitin in den Pilzmembranen entdeckt, und gezeigt hat, dass dieses mit concentrirter Salzsäure Chitosamin und Essigsäure, und mit schmelzendem Kali (bei 180°) Chitosan (von ihm Mycosin genannt) und Essigsäure liefert. Wie die anfangs untersuchten Agaricus campestris und Claviceps purpurea, so verhalten sich auch zahlreiche andere Pilze der Gattungen Cantharellus, Polyporus, Boletus, Bovista, u. A., führen aber häufig ausser dem Chitin auch noch andere Kohlenhydrate.

Zu Seite 419.

Inulin findet sich zu 7,05 bis 17,82 Proc. in den Knollen von Dahlia variabilis, und zwar schwanken die Mengen bedeutend, und wechseln selbst bei den Knollen des nämlichen Wurzelstockes zwischen 9,84 und 14,98 Proc. Andere Kohlenhydrate sind kaum vorhanden, namentlich ist der Gehalt an Fruktose gering und stets kleiner als 1 Proc. (Hönig, Ö. 24, 275).

Zu Seite 447.

Oxymethylfurfurol scheint nur aus den Ketosen reichlich, aus Glykosen und anderen Aldosen bloss in geringerer Menge und vorübergehend zu entstehen, wird aber am leichtesten erhalten, wenn man 30 procentige Rohrzuckerlösung mit 0,3 Proc. Oxalsäure im Dampftopfe drei Stunden bei 3 Atm. Druck erhitzt, mit Calciumcarbonat neutralisirt, mit Bleiessig klärt, und die warme Flüssigkeit fünf- bis sechsmal mit Essigäther ausschüttelt. Die reine Verbindung, $C_6H_6O_3$, d. i. $C_6H_{12}O_6$ (d-Fruktose) — 3 Mol. Wasser, ist ein farbloser, selbst bei 20 mm Druck nicht unzersetzt destillirbarer, in Wasser, Alkohol, und Essigäther leicht, in Aether wenig löslicher Syrup, wird an der Luft bald gelblich, reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, wobei sie von Letzterer zu Oxymethyl-Brenzschleimsäure $C_6H_6O_4$ oxydirt wird, und geht beim einstündigen Erhitzen mit 2 Thln. Oxalsäure und 20 Thln. Wasser unter 3 Atm. Druck, indem sie Wasser aufnimmt und Ameisensäure abspaltet, sehr glatt in Lävulinsäure über. Mit Anilinacetat färbt sie sich roth, mit Thymol in alkoholischer schwefelsaurer Lösung tief scharlachroth, mit Phloroglucin dunkelroth. Das Monobenzoat, $C_6H_5O_3$ $.CO.C_6H_5$, bildet schöne lange Nadeln vom Schmelzp. 55°, und ist in Alkohol, Benzol, Ligroïn, und Essigäther leicht löslich; das Hydrazon, $C_{12}H_{12}N_2O_2$, krystallisirt in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 138°, löst sich leicht in Alkohol und Benzol, und wird durch verdünnte Säuren schon in der Kälte theilweise zerlegt. Das Anti-Aldoxim, $C_5H_5O_2.CH{=}NOH$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 78°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, und Aether, wenig in Chloroform, Benzol, und Ligroïn, und ergiebt einen beständigen Carbanilsäureester; das Synaldoxim scheidet sich bei längerem Stehen der Lösung des Anti-Aldoxims in schönen Lamellen oder Nadeln vom Schmelzp. 108° ab, ist in Wasser wenig, in Chloroform ziemlich löslich, bildet einen unbeständigen

Carbanilsäureester, und lagert sich, 30 Minuten auf 115—120° erhitzt, in das Antialdoxim um.

Die Constitution des Oxymethylfurfurols ist vermuthlich, seiner leichten Bildung aus d-Fruktose entsprechend, die eines β-Oxy-δ-Methyl-Furfurols,

```
          COH
           .
HO.C═══C
   |       >O.
 H.C═══C
           .
          CH3
```

Beim Stehen über Schwefelsäure erstarrt die reine Substanz schon in wenigen Tagen unter Wasserabspaltung zu einer, weissen Masse kleiner kugeliger Krystalle von Methyl-Furfuroloxyd,

```
  H.C───C───────O───────C───C.H
    ‖     ‖                 ‖     ‖
CH3.C     C.COH   HOC.C     C.CH3;
     \   /               \   /
      O                   O
```

dieses entsteht auch beim Erhitzen kleiner Mengen Oxymethylfurfurol unter starker Luftverdünnung auf 260—270°, und bei eintägigem Stehen des Destillates im Vacuum-Exsiccator. Es krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, langen, federförmigen Nadeln vom Schmelzp. 112°, und liefert zahlreiche schönkrystallisirte Derivate (Kiermayer, Chz. 19, 1003).

Zu Seite 458.

Das Lävulinsäure-Hydrazon bildet sich, nach Fischer, auch in alkalischer Lösung (B. 28, 1149; N. Z. 34, 181).

Zu Seite 468.

Für δ-Furfural-Lävulinsäure gaben Hofacker und Kehrer (B. 28, 917) eine verbesserte Darstellungsweise und eine leichtere Trennungsmethode von der zugleich entstehenden β-δ-Säure an, und erhielten sie in Büscheln gelblicher Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 116°; durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Salzsäure scheint, unter Sprengung des Furfurankernes, der Diäthyläther einer Dilävulinsäure, $COOH.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_2.COOH$, zu entstehen.

Zu Seite 472.

Methyl-Fruktosid. Lässt man eine erkaltete Lösung von 1 Thl. krystallisirter d-Fruktose in 9 Thln. warmem trockenem

Methylalkohol, mit so viel methylalkoholischer Salzsäure, dass das Gemisch 0,5 Proc. Salzsäure enthält, 48 Stunden bei 35° stehen, neutralisirt mit Silbercarbonat, behandelt mit Thierkohle, und concentrirt am Wasserbade, so erhält man Methyl-Fruktosid als hellgelben süssen Syrup, der jedoch noch einen Rest der unveränderten Fruktose (etwa 8 Proc.) enthält. Er ist in Alkohol und Aceton leicht, in heissem Essigäther kaum löslich, wird durch Säuren leicht hydrolysirt, und auch durch Hefeninfusion, nicht aber durch Invertin, zerlegt (FISCHER, B. 28, 1160; N. Z. 34, 181).

Zu Seite 472.

Fruktose-di-Aceton. Schüttelt man 1 Thl. fein gepulverte Fruktose mit 15 Thln. Aceton (0,2 Proc. Salzsäure enthaltend) 3 bis 6 Stunden bei Zimmertemperatur, dampft das, nach mehrstündigem Stehen mit Silbercarbonat und Thierkohle behandelte Filtrat am Wasserbade ein, laugt den Syrup gründlich mit 10 Thln. trockenem Aether aus, setzt dem auf sein halbes Vol. eingedickten Filtrate allmählich steigende Mengen Ligroïn zu, giesst von dem zuerst ausfallenden Syrupe ab, und lässt stehen, so erhält man Fruktose-di-Aceton, dessen Krystalle man auf gleiche Weise völlig reinigen kann. Es hat die Formel und Moleculargrösse $C_{12}H_{20}O_6$, krystallisirt aus 5 Thln. warmem Wasser (unter beträchtlichem Verluste) in feinen weissen glänzenden Nadeln oder in Sternen derberer Säulen vom Schmelzp. 118—119°, ist leicht flüchtig und sublimirt schon am Wasserbade in haarfeinen Nadeln, schmeckt bitter, wird aus der wässerigen Lösung durch Natronlauge ausgefällt, zeigt für $c = 7{,}3$ die Drehung $\alpha_D^{20} = -161{,}4°$, wirkt nicht reducirend, und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Durch die zehnfache Menge 0,1 procentiger Salzsäure wird es leicht und völlig zerlegt; Emulsin und Hefeninfusion wirken nicht ein (FISCHER, B. 28, 1160; N. Z. 34, 181). — An Stelle dieser Verbindung wurde einmal zufälliger Weise eine isomere, β-Fruktose-di-Aceton, gewonnen; sie bildet lange prismatische Krystalle vom Schmelzp. 97°, zeigt $\alpha_D^{20} = -33{,}7°$, und wirkt nicht reducirend.

Zu Seite 486.

Eine, hauptsächlich für Zwecke der Weinanalyse dienliche Methode zur Bestimmung von Glykose und Fruktose neben einander, haben SEYDA und WOY ausgearbeitet (Z. ang. 1895, 286); aus der Menge des reducirten Kupfers wird hierbei die

Gesammtmenge des reducirenden Zuckers als Invertzucker berechnet, und aus dieser, sowie aus dem gefundenen Drehungsvermögen, lassen sich mittelst zweier Gleichungen die Einzelmengen der Glykose und Fruktose ableiten.

Bezeichnet man den Gesammtzuckergehalt (bestimmt in einprocentiger, von reducirenden Farb- und Gerbstoffen durch genaue Bleiessigfällung befreiter Lösung) mit $Z$, die Drehung im 100 mm-Rohre mit $p$, mit $x$ den Glykose-, und mit $Z - x$ den Fruktose-Gehalt, so ist

$$p = \frac{53{,}1 \times x}{100} - \frac{(Z - x)\,100}{100}, \text{ also } x = \frac{Z + p}{1{,}531};$$

die Rotationen für Glykose und Fruktose sind hierbei $\alpha_D^{15} = + 53{,}1^0$ bezw. $- 100^0$ angenommen. Klärung mit Thierkohle ist abzurathen, da diese zuweilen viel Zucker absorbirt (König, Chz. 19, 999).

Zu Seite 510.

Zur Inversion des Rohrzuckers fanden Weber und Macpherson (Am. 17, 320) Essigsäure bei 100° anwendbar, und in manchen Fällen der üblichen Salzsäure vorzuziehen. Die Drehung des entstandenen Invertzuckers wird durch die Essigsäure um 0,2° vermindert, während 5 ccm Salzsäure sie um 1,4° erhöhen; neutralisirt man die Salzsäure genau mit Soda, so beträgt die Erhöhung 0,60°, und sie steigt auf 2°, wenn man der nicht neutralisirten Lösung die äquivalente Menge Kochsalz zusetzt, so dass sich offenbar die Wirkungen 1,4° + 0,6° summiren. Ueberschüssige Soda veranlasst noch eine weitere erhebliche Zunahme der Rotation.

Zu Seite 533.

Methyl-Sorbosid, $C_7H_{14}O_6$; erwärmt man 1 Thl. Sorbinose mit 10 Thln. Methylalkohol (1 Proc. Salzsäure enthaltend) einige Minuten am Wasserbade, lässt hierauf 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen (wobei etwa 5 Proc. des Zuckers ungelöst bleiben), behandelt mit Silbercarbonat und Thierkohle, verdampft am Wasserbade, kocht den Syrup 15 Minuten mit 50 Thln. Essigäther aus, und krystallisirt die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle aus 40 Thln. heissem Aceton um, so erhält man Methyl-Sorbosid in viereckigen Platten oder wasserklaren dicken Tafeln vom Schmelzp. 120—122°; es löst sich leicht in Wasser

und heissem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, kaum in Aceton und Essigäther, zeigt für $c = 9{,}1$ die Drehung $\alpha_D^{20} = -88{,}5°$, und wird durch Emulsin und Hefeninfusion nicht zerlegt.

In der essigätherischen Mutterlauge scheint eine isomere Verbindung enthalten zu sein (FISCHER, B. 28, 1159; N.Z. 34, 181).

Zu Seite 552.

Methyl-Glykoheptosid, $C_8H_{16}O_7$, erhält man, indem man 1 Thl. des Zuckers mit 12 Thln. Methylalkohol (0,8 Proc. Salzsäure enthaltend) $1\frac{1}{2}$ Stunden rückfliessend kocht, im Autoclaven 40 Stunden auf 100° erhitzt, nach der Behandlung mit Silbercarbonat und Thierkohle am Wasserbade eindickt, den Syrup mit $\frac{1}{2}$ Vol. absoluten Alkohols einige Tage stehen lässt, den dicken Krystallbrei absaugt, mit Alkohol wäscht, in 15 bis 20 Thln. absoluten Alkohols löst, und die Lösung auf $\frac{2}{3}$ ihres Volumens eindampft. Es krystallisirt in Büscheln kleiner Prismen vom Schmelzp. 168—170°, schmeckt süss, zeigt für $c = 10$ $\alpha_D^{20} = -74{,}9°$, ist leicht in Wasser, weniger in heissem absolutem Alkohol (in 20 Thln.), schwer in heissem Aceton, und kaum in Aether löslich, und wird durch Emulsin und Hefeninfusion nicht hydrolysirt.

Eine isomere Verbindung scheint in der Mutterlauge zurückzubleiben (FISCHER, B. 28, 1156; N. Z. 34, 181).

Zu Seite 575 und 583:

Das Hexacetat des d-Inosits schmilzt amorph bei 52°, krystallisirt bei 96°, das des i-Inosits amorph bei 60°, krystallisirt bei 111° (TANRET, J. ph. VI, 1, 147).

Zu Seite 591.

Rohrzucker fand STIFT in gelben Rüben zu 5,1 Proc. vor (Ö. 24, 293).

Zu Seite 596:

Die Moleculargrösse $C_{12}H_{22}O_{11}$ des Rohrzuckers bestätigte auch HEDIN (Z. Ph. 17, 164).

Zu Seite 658.

An der Hand ausführlichen Zahlenmateriales hat PRINSEN-GEERLIGS seine Theorien über die Bildung der Colonialzuckermelasse weiter dargelegt. Es sind hauptsächlich die

organischen Alkalisalze, die in Gegenwart von Invertzucker (der an und für sich weder Melassen-bildend wirkt, noch die Löslichkeit des Rohrzuckers merklich beeinflusst) Zucker-aussalzende Eigenschaften entwickeln, und hierdurch den Zuckergehalt der Colonialmelassen unter jenen herabdrücken, der dem Lösungsvermögen des vorhandenen Wassers entspräche; die Salze an sich, z. B. Kaliumacetat, erhöhen die Löslichkeit des Rohrzuckers, und nur dann tritt eine Verminderung ein, wenn gleichzeitig eine erhebliche Menge Invertzucker zugegen ist, — wobei sich jedoch allgemein gültige Verhältnisszahlen nicht angeben lassen; ist nur wenig Invertzucker zugegen, so können daher Colonialmelassen ebenso wie Rübenmelassen mehr Zucker gelöst enthalten, als der Menge ihres Wassergehaltes entspricht, und solche Colonialmelassen kommen auch in der Praxis zuweilen vor.

Fügt man zu reiner Rohrzuckerlösung Salze, so findet stets eine theilweise Umsetzung von Rohrzucker und Salz zu Saccharat und freier Säure statt; für die Salze starker Säuren, z. B. Kaliumsulfat, ist die Umsetzung allerdings fast unmerklich, für die Salze schwacher Säuren, z. B. Kaliumacetat, aber recht erheblich. Ist nur wenig Salz anwesend, so entsteht auch nur wenig des leicht löslichen, viel Hydratwasser bindenden Zuckerkaliums, und es ist daher auch nur eine schwach aussalzende Wirkung nachweisbar; bei grösserem Salzzusatze wächst letztere zwar, sie wird aber völlig aufgehoben und bei Weitem überboten durch den Umstand, dass nun grössere Mengen des leicht löslichen Zuckerkaliums gebildet werden, so dass die Flüssigkeit im Ganzen mehr Zucker enthalten wird, bezw. lösen kann. Invertzucker und dessen Zersetzungsproducte (sog. Caramel), verhalten sich gegen organische Salze ähnlich, aber weit energischer; sind daher Rohrzucker, Salze (besonders organische), und Invertzucker (oder Caramel) gleichzeitig anwesend, so verbinden sich fast nur die beiden letztgenannten Stoffe mit den Salzen, oder setzen sich mit ihnen um, es entstehen daher reichliche Mengen leicht löslicher, viel Hydratwasser enthaltender Verbindungen, und die Löslichkeit des Rohrzuckers wird bedeutend vermindert. Sind Salze relativ stärkerer Säuren vorhanden, oder Salze von Säuren mit schwachen Basen (z. B. Ammoniak), so erfolgen die Umsetzungen rascher und vollständiger, und die frei werdenden Säuren können auf den Rohrzucker invertirend wirken; hieraus erklärt es sich, dass beim Kochen von Zuckerlösungen auch mit neutralen anorganischen Salzen, sobald zugleich Invertzucker oder Caramel zugegen

ist, Inversion erfolgt, und zwar (ceteris paribus) dem Gehalte an letzteren Stoffen proportional; der Zusatz organischer Salze schwächt oder hindert diese Reaction, jedenfalls weil die stärkeren Säuren zunächst diese Salze zerlegen und aus ihnen schwächere organische Säuren frei machen. Alle diese Verhältnisse hängen aber von Concentration, Temperatur u. s. f. ab, und lassen sich nicht durch allgemein gültige Coëfficienten ausdrücken, da die Gleichgewichtszustände Schwankungen unterliegen. An Gemischen bekannter Zusammensetzung aus Rohrzucker, Invertzucker (Honig), Acetaten, Kalksalzen (aus Invertzucker und Kalk erhalten), und Wasser wurden alle die angeführten Beziehungen nachgewiesen, bezw. bestätigt gefunden; stark aussalzend wirkten namentlich die Kalksalze, doch schied sich der Zucker in sehr feinen und schmierigen Krystallen ab (was für die Praxis nachtheilig wäre).

Von Gunning's Theorie unterscheidet sich die vorstehende dadurch, dass sie nicht alle Basen an Zucker oder Invertzucker gebunden annimmt, sondern nur einen Gleichgewichtszustand zwischen Zucker (oder Invertzucker) und Salzen voraussetzt, und diesen zur Erklärung der Melassenbildung für genügend hält; Störungen desselben, z. B. durch Wegschaffen von Salzen, machen die Wirksamkeit von Dubrunfaut's Osmoseverfahren verständlich. Dass aber auch physikalische Ursachen melassenbildend wirken (Zähigkeit, Dickflüssigkeit, . . .), ist unzweifelhaft (Z. 45, 320).

Zu Seite 722.

Maumené untersuchte neuerdings (S. ind. 45, 441) die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Rohrzucker. Fügt man eine kalte Lösung von 1 Thl. des Salzes zu einer ebensolchen von 1 Thl. Zucker, so erfolgt binnen 25 bis 30 Minuten Reduction zu Mangansuperoxydhydrat, das bei höherer Concentration der Zuckerlösung (33 — 50 Proc.) völlig, bei niedrigerer (25 — 33 Proc.) theilweise gelöst bleibt, und bei noch geringerer sich ausscheidet; nach mehrtägigem Stehen bei 15° tritt völlige Klärung und Auflösung ein, und es ist wesentlich hexenensaures oder glykonsaures Mangan vorhanden. Filtrirt man das, wie oben angegeben bereitete Mangansuperoxydhydrat sogleich ab, wäscht es aus, fügt es zu einer etwa 10procentigen Lösung eines gleichen Zuckergewichtes, und lässt kochen, so erhält man hauptsächlich die Säuren $C_6H_{12}O_7$, $C_6H_{12}O_8$, und $C_3H_6O_6$; bei längerer Einwirkung des Oxydhydrates würde man jedoch bloss Milchsäure und Ameisensäure vorfinden.

Zu Seite 761.

Zuckerkalk und sog. Zuckerkalk-Leim finden nach JACOBSEN neuerdings ausgedehnte Verwendung zu Klebezwecken (Chz. 19, 927).

Zu Seite 866.

Nach VAUDIN ist es nicht der Milchzucker als solcher, der die Löslichkeit des Calciumphosphates in der Milch bedingt, sondern der Milchzucker in Gemeinsamkeit mit den Alkali-Citraten, so dass hieraus die wichtige Rolle des Citronensäuregehaltes der Milch erhellt (C. r. 120, 785).

Zu Seite 870.

Milchzucker neben Rohrzucker lässt sich nach BIGELOW und MAC-ELROY (Am. 15, 668) bestimmen, indem man den Rohrzucker durch einstündige Einwirkung von $^1/_5$ bis $^1/_2$ Gew.-Thl. Hefe bei 55° invertirt, und die Lösung, der man auf je 100 ccm 20 mg Fluorkalium zusetzt, vergährt, wobei der Milchzucker unangegriffen bleibt. Dies gilt jedoch nur für reine wässerige Lösungen, nicht aber z. B. für Milch, aus der man zuerst die Eiweissstoffe mittelst Phosphorsäure ausfällen müsste.

Zu Seite 895.

Hefen-Glykase, die in Wasser relativ schwer löslich, und gegen Alkohol sehr, gegen Chloroform weniger empfindlich ist, hat nach LINTNER und KRÖBER (B. 28, 1050) ihr Temperatur-Optimum bei 40°, während das des Invertins nach KJELDAHL bei 52 bis 53°, das der Mais-Glykase nach GÉDULDT bei 57 bis 60° liegt. Lässt man gleiche Mengen Enzym gleich lange Zeiten hindurch einwirken, so erfolgt zwischen 10 und 35° die Hydrolyse der Maltose proportional der Temperatur, bei 35° ist sie jedoch schon erheblich schwächer als bei 40°, und bei 45° weitaus schwächer als bei 35°, während bei 55° schon die Tödtungsgrenze liegt. Bei Anwendung wachsender Mengen Enzym nimmt die hydrolytische Wirkung nicht proportional zu, sondern erfährt eine merkliche Verzögerung.

Nach BEYERINCK (Chz. 19, R. 144) sind Glykase (die aus Stärke Glykose) und Granulase (die aus Stärke auch Maltose und Dextrin giebt) Bestandtheile der Amylasen, und lassen sich mittelst Diffusion durch stärkehaltige Gelatine trennen. Das Gerstenmalz enthält nur eine Maltase, während die sogenannte

Dextrinase WIJSMAN's erst künstlich (durch den Einfluss höherer Temperatur) aus der Granulase gebildet wird. Die Maiskörner führen im hornartigen Theile ihres Eudospermes eine Glykase, die aus Stärke Maltose, Dextrin, und d-Glykose, aus Maltose nur d-Glykose bildet, und ihre Tödtungsgrenze bei 68—70° hat. Eine ähnliche, vielleicht sogar identische Glykase ist in vielen Schimmelpilzen und in manchen pflanzlichen Organen enthalten (jedoch nicht in so zahlreichen wie CUISINIER glaubte), ferner auch spurenweise im Speichel, und in etwas grösserer Menge in der Leber. Die in der Hefe vorhandene Glykase oder Zymoglykase, die Maltose leicht hydrolysirt, ist gegen Alkohol sehr empfindlich, und hat ihre Tödtungsgrenze schon bei 55°.

Zu Seite 895.

Saccharomyces Marxianus, der Maltose nicht, wohl aber Rohrzucker vergährt, enthält keine Glykase, sondern nur ein Invertin; umgekehrt führt Schirosaccharomyces octosporus, der Maltose vergährt, Rohrzucker aber nicht, kein Invertin, dagegen eine durch Wasser auslaugbare, bisher jedoch noch nicht rein isolirte, Maltose-hydrolysirende Glykase (FISCHER u. LINDNER, B. 28, 985).

Zu Seite 897.

Der Umrechnungsfactor von Ventzkegraden in Kreisgrade variirt (wie schon RIMBACH bemerkte) mit der Natur und der Concentration des Lösungsmittels. Beim Maltose-Oktacetate beträgt er z. B.: für Benzol, bei $c = 1{,}961$ und 1,995, 0,3455 und 0,3464; für Chloroform, bei $c = 2{,}024$, 2,184, 4,018 : 0,3506, 0,3493, 0,3487 (LING und BAKER, B. 28, 1019).

Zu Seite 926.

HERZFELD macht darauf aufmerksam, dass er optisch-inactives Pektin nur in gelöstem Zustande, aus den Schalen reifer Apfelsinen darstellte, aus Rüben jedoch nur Parapektin gewann, und zwar durch Ausziehen unlöslicher Ablagerungen mit heissem Wasser oder verdünnten Säuren (Z. B. 19, 378); die von ANDRLIK (Z. B. 19, 323) erhaltenen stark rechtsdrehenden Stoffe ($\alpha_D = +214{,}4$ bis $+220°$) können nach der Art ihrer Darstellung kein unverändertes Pektin gewesen sein.

Zu Seite 993.

Das in vieler Hinsicht jenem der Pentosen ähnliche Verhalten der Glykuronsäure lässt sich nach FISCHER insoferne erklärlich finden, als man diesen Körper auch als eine Pentosencarbonsäure betrachten kann.

Zu Seite 1063.

Mannan und Mannose werden von Menschen und Thieren leicht, und anscheinend ebensogut assimilirt, wie Traubenzucker und seine näheren Derivate (LÖW und TSUJI, L. V. 45, 433).

Zu Seite 1073 u. 1076.

Der Organismus kann seinen Bedarf mit viel kleineren Mengen Eiweissstoffen decken, wenn gleichzeitig auch Fette und Kohlenhydrate zugeführt werden; doch existirt hierbei eine gewisse constante, nicht weiter zu unterschreitende Minimalgrenze des Eiweissbedarfes, und zwar wird diese erreicht, wenn die Zufuhr an Fetten etwa 127 Proc., die an Kohlenhydraten etwa 155 Proc. des Energiebedarfes deckt (VOIT und KORKUNOFF, Biol. 32, 58).

(Abgeschlossen am 31. Mai 1895.)

# ALPHABETISCHES SACH-REGISTER.

## A.

## B.

## C.

## D.

## E.

## F.

G.

## H.

## I.

M.

## N.

## O.

## P.

## Q.



## R.

## S.

## T.

U.



V.



W.

## X.



## Y.



## Z.

# AUTORENREGISTER.

## A.



## B.

## H.

## I.



## J.

## L.

## M.

N.



O.

## S.

## T.

## U.



## V.

## Y.

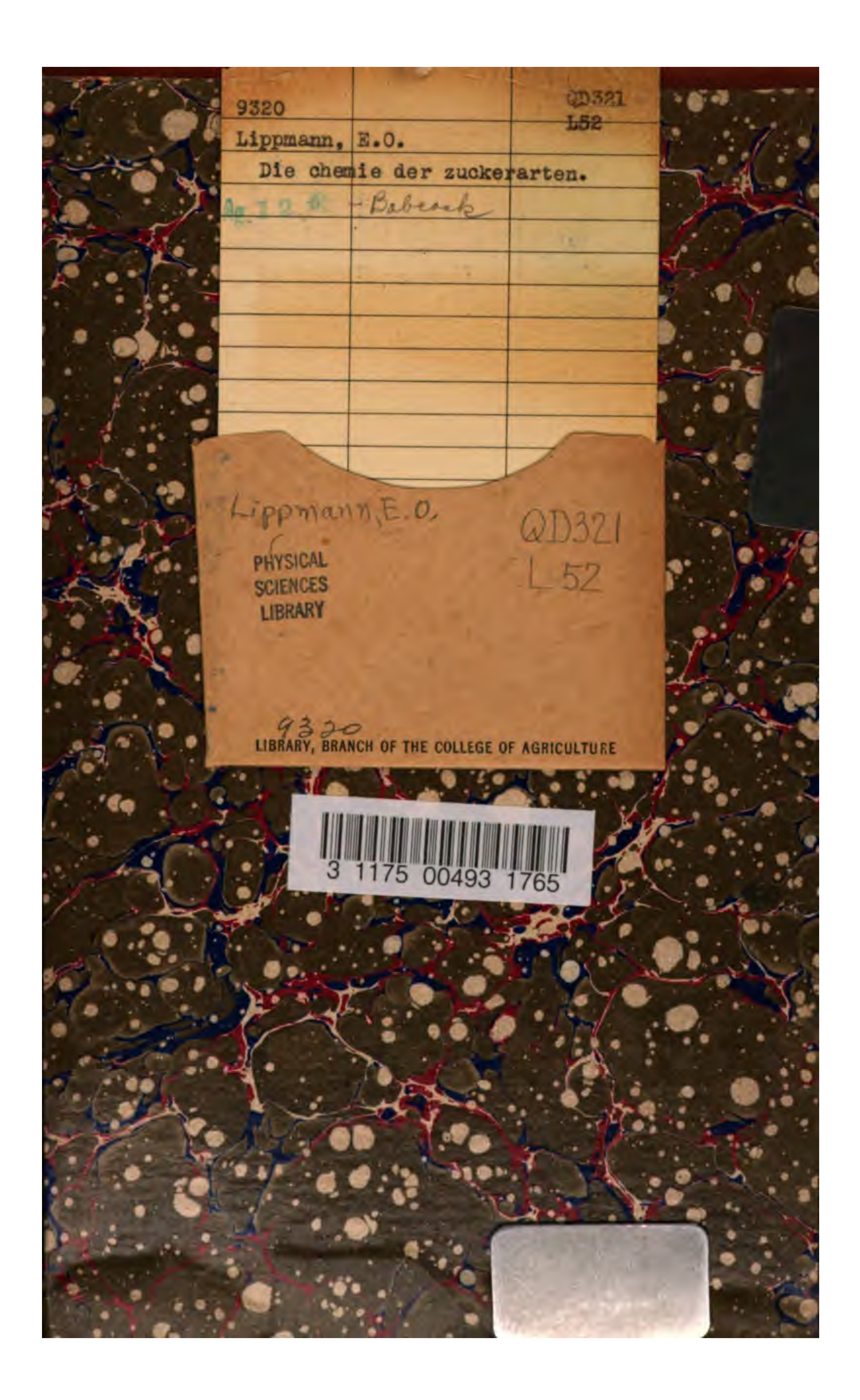


## Z.

## Verzeichniss der Druckfehler.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Seite | 3 | Zeile | 16 | von | unten | lies: | aber | statt | aher |
| „ | 41 | „ | 17 | „ | „ | „ | Allen | „ | Alenn |
| „ | 83 | „ | 10 | „ | „ | „ | Solanin | „ | Solanidin |
| „ | 83 | „ | 3 | „ | „ | „ | Croceïn | „ | Crocin |
| „ | 87 | „ | 10 | „ | „ | „ | GÉDULD | „ | GEDULD |
| „ | 99 | „ | 14 | „ | oben | „ | „ | „ | „ |
| „ | 108 | „ | 5 | „ | „ | „ | BORNTRAEGER | „ | BORNTRÄGER |
| „ | 183 | „ | 5 | „ | „ | „ | „ | „ | „ |
| „ | 213 | „ | 7 | „ | „ | „ | L. J. | „ | L. Z. |
| „ | 218 | „ | 1 | „ | unten | „ | LIFSCHÜTZ | „ | LIPSCHÜTZ |
| „ | 251 | „ | 17 | „ | oben | „ | Hydrazid | „ | Hydrazin |
| „ | 251 | „ | 11 | „ | unten | „ | „ | „ | „ |
| „ | 269 | „ | 3 | „ | „ | „ | führen | „ | fuhren |
| „ | 292 | „ | 22 | „ | oben | „ | 4 ccm Wasser | „ | 5 ccm Wasser |
| „ | 328 | „ | 18 | „ | „ | „ | Mannoso- | „ | Mannose- |
| „ | 328 | „ | 16 | „ | unten | „ | „ | „ | „ |
| „ | 358 | „ | 3 | „ | oben | „ | L. J. | „ | S. J. |
| „ | 489 | „ | 10 | „ | „ | „ | reinen | „ | freien |
| „ | 498 | „ | 11 | „ | „ | „ | Concentrationen | „ | Concentration |
| „ | 499 | „ | 2 | „ | unten | „ | BISHOP | „ | BISCHOP |
| „ | 510 | „ | 10 | „ | oben | „ | jenen | „ | jenem |
| „ | 544 | „ | 1 | „ | unten | „ | $C_6 H_{12} O_6$ | „ | $O_6 H_{12} O_6$ |
| „ | 629 | „ | 11 | „ | oben | „ | $p_0$ | „ | $p^0$ |
| „ | 631 | „ | 7 | „ | unten | „ | Function | „ | Functionen |
| „ | 659 | „ | 12 | „ | oben | „ | der | „ | des |
| „ | 695 | „ | 15 | „ | unten | „ | KACHLER | „ | KAEHLER |
| „ | 719 | „ | 4 | „ | oben | „ | BEAUDET | „ | BAUDET |
| „ | 761 | „ | 16 | „ | „ | „ | HASELHOFF | „ | HASSELHOFF |
| „ | 945 | „ | 5 | „ | „ | „ | BROWN | „ | BORWN |
| „ | 989 | „ | 3 | „ | unten | „ | von | „ | nach |
| „ | 1102 | „ | 3 | „ | oben | „ | Theilen | „ | Theile |


UNIVERSITY OF CALIFORNIA
BRANCH OF THE COLLEGE OF AGRICULTURE
THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW
JAN 4 1966
RET'D OCT 26 1965
5m-8,'26


9320
QD321
L52
Lippmann, E.O.
Die chemie der zuckerarten.
Lippmann, E.O.
PHYSICAL
SCIENCES
LIBRARY
QD321
L 52
9320
LIBRARY, BRANCH OF THE COLLEGE OF AGRICULTURE
3 1175 00493 1765

